



**Titre:** Transistors et résistances moléculaires à base de phthalocyanine  
Title: pour la détection de l'ozone

**Auteur:** Patrick Lessnick  
Author:

**Date:** 1997

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Lessnick, P. (1997). Transistors et résistances moléculaires à base de  
Citation: phthalocyanine pour la détection de l'ozone [Mémoire de maîtrise, École  
Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/6678/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/6678/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:**  
Advisors:

**Programme:** Non spécifié  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

TRANSISTORS ET RÉSISTANCES MOLÉCULAIRES À BASE DE  
PHTHALOCYANINE POUR LA DÉTECTION DE L'OZONE

PATRICK LESSNICK

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE PHYSIQUE)

NOVEMBRE 1997

©Patrick Lessnick, 1997.



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions et  
services bibliographiques

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*Our file Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-33151-2

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

TRANSISTORS ET RÉSISTANCES MOLÉCULAIRES À BASE DE  
PHTALOCYANINE POUR LA DÉTECTION DE L'OZONE

présenté par: LESSNICK Patrick

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. WERTHEIMER Michel, D.Sc.A., président

M. CURRIE John, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. MEUNIER Michel, Ph.D., membre

## REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier, dans un premier temps, mon directeur de recherche, le Professeur John Currie de m'avoir donné la chance de participer à ce projet pluridisciplinaire. Ce projet a été pour moi une source d'enrichissement scientifique et personnel.

J'accorde également ma reconnaissance au Professeur Jacques Simon (ESPCI) pour m'avoir témoigné sa confiance en me proposant ce projet de collaboration. Je le remercie, ainsi que toute son équipe, notamment le Dr. Thierry Thami, pour les nombreuses discussions portant sur la chimie moléculaire que nous avons eues lors de mon séjour à son laboratoire.

Je remercie le Professeur Gérard Guillaud (Université Claude-Bernard) ainsi que le Professeur Serge Spirkovitch (ESIEE) et son équipe avec laquelle j'ai collaboré pendant près de six mois.

Un grand merci au Professeur André de Haan (FPMs), Dr. André de Croly et leur équipe pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et fait tout ce qui était possible pour que mes séjours soient les plus productifs et agréables. Des remerciements à Marc Debliquy pour les nombreuses discussions sur les propriétés électriques des phthalocyanines.

Je ne peux oublier tous les membres du laboratoire LISA que j'ai côtoyés, qui m'ont aidé et soutenu au cours des dernières années et avec lesquels, j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler. Je remercie particulièrement, Messieurs Danick Briand, Abdel Essalik, André Lecours, Pascal-Adam Pelletier-Boudreau et Gino Turcotte.

Pour leur soutien financier, je remercie le professeur Currie, le Professeur Simon et le Fonds pour la Formation des Chercheurs et Aide à la Recherche (FCAR) qui a subventionné les séjours à l'étranger grâce au programme d'actions concertées à la collaboration internationale, ainsi que le Ministère des relations internationales du Québec.

Des remerciements à Mme Morin de l'École Normale Supérieure de Chimie de Paris pour l'obtention des spectres de masse et à M. André de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg pour les analyses élémentaires, ainsi qu'à Suzie Poulin de l'École Polytechnique de Montréal pour les analyses XPS. Je tiens à remercier également la fonderie Mitel pour l'obtention des substrats de silicium.

Je remercie également les Professeurs Michel Meunier et Michael Wertheimer pour avoir accepté d'être respectivement membre et président du jury.

## RÉSUMÉ

Les phthalocyanines sont une classe de matériaux organiques semi-conducteurs dont la conductivité est fortement influencée en présence de gaz donneurs ou accepteurs. L'adsorption de l'ozone à la surface d'un film mince de phthalocyanine devrait donc avoir une influence importante sur la conductivité du film puisque l'ozone est un puissant oxydant (un accepteur). La variation de la conductivité sera d'autant plus importante que la concentration d'ozone sera élevée. Cette propriété des films minces de phthalocyanine peut être utilisée pour mesurer la concentration d'ozone présente dans l'air ambiant. À cette fin, l'influence de l'ozone sur la conductivité de films minces de phthalocyanine et sur le courant drain-source de transistors moléculaires a été étudiée. Le choix des phthalocyanines pour la conception des dispositifs s'est arrêté sur les phthalocyanines de nickel, de zinc et de zinc fluorée.

Pour la première fois, la fabrication de transistors moléculaires à base de phthalocyanine, selon les procédés de la micro-électronique, a été montrée. Les courbes caractéristiques de ces transistors possèdent bien un courant de saturation qui est modulé par la tension de grille. Toutefois, le processus physique de saturation n'est pas encore expliqué.

Les dispositifs ont été exposés à des cycles alternant des périodes d'exposition à l'air sec et des périodes d'exposition à environ 200 ppb d'ozone. L'influence de l'ozone sur la conductance des résistances est très faible, une augmentation d'à peine 10% a été relevée. Ce qui est insuffisant lorsqu'on sait que les teneurs habituelles en ozone dans l'air ambiant

sont de l'ordre de 20 à 50 ppb. En ce qui concerne le courant drain-source des transistors, celui-ci augmente également d'environ 10% lorsque le transistor est exposé à l'ozone. Cette variation est trop minime pour la réalisation d'un capteur d'ozone commercial et de plus, elle est beaucoup moins importante que la variation mesurée entre l'air sec et l'air ambiant qui peut atteindre 1000%. De plus l'influence de l'ozone sur les propriétés électriques des dispositifs diminue à mesure que le nombre de cycles d'exposition augmente et ceci est le résultat d'une oxydation et d'une dégradation de la surface des films minces de phtalocyanine par l'ozone. Cependant, le transistor possède un temps de réponse beaucoup plus rapide à une variation de la concentration d'ozone que le film résistif. L'adsorption gazeuse étant un phénomène de surface, il est possible d'affirmer que l'effet de champ modifie les propriétés surfaciques des films de phtalocyanine.



## ABSTRACT

Many classes of organic semiconductors show an important variation of their electrical conductivity when exposed to oxidizing or reducing gas species. The phthalocyanines are one of the classes with the most important variation. Ozone adsorption at the surface of a phthalocyanine thin film should lead to an important increase of the conductivity of the film and the amplitude of this variation should increase with ozone concentration as more ozone molecules are adsorbed at the film's surface. This property of phthalocyanine thin films can be used to get a measurement of the ozone concentration in the vicinity of the film. To do that, the conductance of films and the source-drain current of molecular transistors based on nickel, zinc and zinc fluorinated phthalocyanines are studied.

For the first time, microelectronic phthalocyanine transistors were fabricated. The characteristic curves of these transistors show a current saturation modulated by a gate voltage. However, the physical conduction process involved in the transistor is not elucidated at the moment.

The thin films (100 nm) and the transistors were exposed to 200 ppb of ozone and dry air cycles. The influence of 200 ppb of ozone on the conductance of phthalocyanine thin films is very low: only an increase of about 10% is noticed. This is too low to make an interesting commercial ozone sensor when the average day to day level of ozone is between 20 and 50 ppb. The drain-source current also shows an increase of 10% when the transistors were exposed to 200 ppb of ozone. In both cases, this increment decreases as

the devices are exposed to more cycles of ozone. The decrease is a consequence of the oxidation and degradation of phthalocyanine film's surface by ozone molecules as shown by XPS results.

## TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES TABLEAUX .....	xiv
LISTE DES FIGURES .....	xv
LISTE DES ABBRÉVIATIONS .....	xviii
1. INTRODUCTION.....	1
1.1 Objectifs et contributions .....	1
1.2 L'ozone .....	2
1.2.1 Structure moléculaire .....	2
1.2.2 Usages industriels de l'ozone .....	2
1.2.3 Normes sur la qualité de l'air et la pollution.....	3
1.2.4 Conséquences de la présence d'ozone .....	3
1.3 Les phtalocyanines .....	5
1.3.1 Généralités et structure moléculaire des phtalocyanines.....	5
1.3.2 Structure cristalline .....	6

1.3.3 Conduction électrique intrinsèque (en l'absence de gaz dopants) .....	7
1.3.4 Conduction électrique en présence de gaz dopants.....	11
1.3.5 Capteurs de gaz à base de phtalocyanine .....	12
2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES PHTALOCYANINES.....	14
2.1 Synthèse des phtalocyanines .....	14
2.1.1 Nécessité de la synthèse des phtalocyanines .....	14
2.1.2 Mode opératoire des synthèses .....	15
2.1.3 Synthèses des phtalocyanines de zinc .....	16
2.2 Caractérisation des phtalocyanines.....	24
2.2.1 Caractérisation des phtalocyanines obtenues par synthèse.....	24
2.2.2 Caractérisation des couches minces sublimées de phtalocyanine .....	31
3. CONCEPTION ET FABRICATION DES DISPOSITIFS.....	34
3.1 Fabrication de dispositifs sans les procédés de la micro-électronique.....	34
3.2 Fabrication des dispositifs micro-électroniques .....	36
3.2.1 Avantages de la micro-électronique.....	36

3.2.2 Techniques micro-électroniques .....	36
3.2.3 Conception du dispositif .....	40
3.2.4 Procédés de fabrication .....	48
4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES DISPOSITIFS .....	53
4.1 Propriétés électriques des capteurs résistifs .....	53
4.1.1 Généralités .....	53
4.1.2 Variation de la conductance électrique à l'ambiance .....	55
4.2 Propriétés électriques des transistors moléculaires .....	57
4.2.1 Mode de polarisation des transistors .....	57
4.2.2 Transistors à base de ZnPc et ZnPc fluorée .....	57
4.2.3 Transistors micro-électronique à base de NiPc .....	59
4.2.4 Variation du courant drain-source des transistors de NiPc selon le type d'atmosphère .....	60
5. INFLUENCE DE L'OZONE .....	63
5.1 Génération d'ozone et montage d'acquisition .....	63
5.2 Influence de l'ozone sur les capteurs résistifs .....	64

5.2.1 Polarisation continue .....	64
5.2.2 Polarisation par impulsions.....	68
5.2.3 Effet combiné de l'ozone et de l'humidité.....	69
5.3 Influence de l'ozone sur les transistors moléculaire .....	70
5.4 Influence de l'ozone sur la surface des films minces de phtalocyanines .....	72
6. CONCLUSION .....	79
7. BIBLIOGRAPHIE.....	81

**LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1.1 Normes sur la concentration d'ozone.....	3
Tableau 2.1 Compositions massiques (°%) du mélange .....	17
Tableau 2.2 Distribution massique du zinc en pourcentage.....	18
Tableau 2.3 Proportions théoriques des phtalocyanines dans le mélange .....	20
Tableau 2.4 Proportions des phtalocyanines .....	23
Tableau 2.5 Spectres infrarouges des phtalocyanines et des phtalonitriles .....	29
Tableau 3.1 Caractéristiques des substrats employés.....	48
Tableau 5.1 Sensibilité à l'ozone de capteurs résistifs sur alumine .....	67
Tableau 5.2 Échantillons et séquences d'exposition à l'ozone.....	72
Tableau 5.3 Composition atomique de la surface des échantillons exposés à l'ozone.....	75

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Représentation de Lewis de l'ozone.....	2
Figure 1.2 Structure moléculaire des monophthalocyanines .....	5
Figure 1.3 Représentation des formes cristallines $\alpha$ et $\beta$ .....	6
Figure 2.1 Montage expérimental.....	16
Figure 2.2 Spectre de masse de la phtalocyanine de zinc.....	19
Figure 2.3 Spectre de masse de la phtalocyanine de zinc à base de tétrafluorophthalonitrile.....	21
Figure 2.4 Spectre de masse phtalocyanine de zinc synthétisée à partir de difluorophthalonitrile.....	23
Figure 2.5 Spectre UV-Visibles des poudres de phtalocyanines dissoutes dans du DMF.....	25
Figure 2.6 Spectres de diffraction.....	27
Figure 2.7 Spectres comparatifs UV-Visibles .....	32
Figure 2.8 Spectre de masse de la couche mince de ZnPc-2F.....	33
Figure 3.1 Vues aérienne et en coupe du transistor.....	35
Figure 3.2 Gravure.....	37



Figure 3.3 Mise en forme par flottaison .....	38
Figure 3.4 Masques (a) "OXYDE" et (b) "DIÉLECTRIQUE" .....	43
Figure 3.5 Masque "ÉLÉMENT CHAUFFANT" .....	44
Figure 3.6 Masques (a) "PEIGNES" et (b) "ÉLECTRODES" .....	45
Figure 3.7 Masque "CONTACTS" .....	46
Figure 3.8 Masque "PASSIVATION" .....	47
Figure 3.9 Vue en coupe: gravure des diélectriques.....	49
Figure 3.10 Vue en coupe: mise en formes des électrodes.....	50
Figure 3.11 Vue en coupe: mise en forme des plots de contacts .....	50
Figure 3.12 Vue en coupe: passivation. ....	51
Figure 3.13 Vue en coupe des dispositifs finaux.....	52
Figure 4.1 Caractéristique I-V d'une résistance de NiPc (1000 nm) .....	54
Figure 4.2 Variation de la conductance de NiPc à l'air ambiant.....	56
Figure 4.3 Caractéristiques I-V à l'ambiance de transistors à base de ZnPc (30 nm) .....	58
Figure 4.4 (a) Courbes caractéristiques d'un transistor à base de NiPc.....	60

Figure 4.5 Évolution du capteur dans le temps et sous diverses atmosphères (ZnPc-2F)....	62
Figure 5.1 Montage expérimental d'acquisition de données.....	63
Figure 5.2 Évolution de la conductance de capteurs résistifs sous ozone .....	65
Figure 5.3 Effet de l'ozone sur des capteurs résistifs en alumine.....	66
Figure 5.4 Influence de l'ozone sur des capteurs résistifs (NiPc, 100 nm) .....	68
Figure 5.5 Effet de l'air humide (40 % H.R.) et de l'ozone .....	70
Figure 5.6 Influence de l'ozone sur le courant drain-source .....	71
Figure 5.7 Spectres XPS.....	73

## LISTE DES ABBRÉVIATIONS

A: molécule gazeuse acceptrice

$C_0$ : capacité du transistor

d: distance inter-électrodes

DMF: Diméthylformamide

e: charge de l'électron

$\epsilon_0$ ,  $\epsilon_r$ : permittivité du vide, permittivité relative

$E^{\text{ox}}$ ,  $E^{\text{red}}$ : énergie d'oxydation, énergie de réduction

$E_g$ : largeur de la bande interdite

ESIEE: École Supérieure d'Ingénieurs en Électronique et en Électrotechnique

ESPCI: École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles

FPMs: Faculté Polytechnique de Mons

$I_{ds}$ : courant entre le drain et la source d'un transistor

k: constante de Boltzmann

L: distance entre le drain et la source d'un transistor

LISA: Laboratoire pour l'intégration des senseurs et des actuateurs

MPc: phtalocyanine de l'élément M

n: densité des électrons

$\theta$ : rapport du nombre de charge piégées sur le nombre de charges total

p: densité des trous

ppb: parties par milliard

Pc: phtalocyanine

$\rho$  = résistivité

T: température absolue

$\mu_n, \mu_p$ : mobilité électronique, mobilité des trous

V: tension appliquée

$V_{ds}$ : tension entre le drain et la source d'un transistor

$V_{gs}$ : tension entre la grille et la source d'un transistor

$V_t$ : tension de seuil d'un transistor

XPS: X-rays photoelectronic spectroscopy (spectroscopie photoélectronique stimulée par des rayons x)

Z: profondeur des électrodes de drain et de source d'un transistor

ZnPc-2F: phtalocyanine de zinc synthétisée à partir de difluorophtalonitrile

ZnPc-4F: phtalocyanine de zinc synthétisée à partir de tétrafluorophtalonitrile

## 1. INTRODUCTION

### 1.1 Objectifs et contributions

Depuis plusieurs années, de nombreux chercheurs travaillent à concevoir différents types de capteurs afin de contrôler la concentration des gaz dans les processus industriels et d'améliorer la qualité de l'air. Cependant, très peu d'efforts ont été consacrés à la détection de l'ozone, probablement à cause des très faibles concentrations existantes dans le domaine de la domotique et à cause de l'agressivité chimique des grandes concentrations que l'on retrouve en milieux industriels. Le présent travail propose l'utilisation d'une classe de matériaux organiques, les phtalocyanines, afin de détecter des concentrations d'ozone variant de 20 à 500 ppb. La conductivité électrique de ces matériaux est largement influencée par des molécules oxydantes. Il s'ensuit qu'une mesure des propriétés électriques des phtalocyanines peut être reliée à la concentration d'ozone. À cette fin, des films résistifs de phtalocyanine et des transistors dont le semi-conducteur est une couche mince de phtalocyanine ont été conçus, fabriqués et testés. La faisabilité des transistors moléculaires micro-électroniques à base de phtalocyanine de nickel et de zinc a été démontrée et il a été montré que l'ozone n'avait qu'une influence minime sur la conductivité de ces matériaux et insuffisante pour la réalisation de capteurs commerciaux. Toutefois, la réponse de ce genre de transistors moléculaires, qui ont été étudiés en tant que capteurs de gaz pour la première fois, à une variation de concentration d'ozone est très rapide en comparaison du dispositif résistif.

Le corps de ce travail est divisé en quatre parties: le second chapitre porte sur la synthèse des phthalocyanines, le troisième sur la conception des dispositifs, le quatrième présente les propriétés électriques de ces dispositifs et le cinquième traite de l'influence de l'ozone sur les propriétés électriques de ceux-ci. La suite de l'introduction, quant à elle, présente un bref aperçu des propriétés de l'ozone et des phthalocyanines.

## 1.2 L'ozone

### 1.2.1 Structure moléculaire

L'ozone est une molécule composée de trois atomes d'oxygène. Une des paires d'électrons liant les atomes d'oxygène est délocalisée. La structure de Lewis de la molécule d'ozone est représentée à la Figure 1.1.



Figure 1.1 Représentation de Lewis de l'ozone

### 1.2.2 Usages industriels de l'ozone

Depuis que Christian Friedrich a découvert l'ozone en 1840, les usages industriels de l'ozone n'ont cessé de s'accroître. Dès le début du siècle, l'ozone a commencé à être utilisé dans le traitement de l'eau potable en Europe afin d'en contrôler le goût et l'odeur. L'utilisation de l'ozone comme flocculant et coagulant remonte aux années 60, tandis qu'au début des années 80, l'ozone a commencé à être employé dans le traitement des eaux de

baignade (piscines, bain tourbillons, etc.). Depuis le début de la décennie, les usages industriels de l'ozone se sont multipliés, l'ozone étant maintenant employé comme bactéricide pour l'élimination de la bactérie *Legionella*, comme biocide contre les micro-organismes et il est utilisé afin de stabiliser le contenu minéral et le pH de l'eau traitée.

### 1.2.3 Normes sur la qualité de l'air et la pollution

Au Canada, les normes concernant les concentrations d'ozone permises remontent à 1976 et sont encore aujourd'hui parmi les plus sévères de la planète [1,2].

**Tableau 1.1 Normes sur la concentration d'ozone**

Période d'exposition	Concentration maximale désirée (ppb)	Concentration maximale acceptable (ppb)	Concentration maximale tolérable (ppb)
une heure	50	82	150
8 heures	15	25	-
Un an	-	15	-

### 1.2.4 Conséquences de la présence d'ozone

#### 1.2.4.1 Conséquences sur la santé humaine

L'ozone affecte la santé humaine en altérant la structure cellulaire des parois des poumons. Cette altération permet aux leucocytes de pénétrer dans le poumon à partir du sang. La paroi enfle sous l'action d'une substance sécrétée par ces mêmes leucocytes. Ce phénomène rétrécit le conduit pulmonaire et réduit la capacité respiratoire.



Il a été démontré que l'ozone altère les fonctions pulmonaires après quelques heures d'exercice même dans un milieu où sa concentration ne dépasse pas la norme nationale. Au cours des journées durant lesquelles la norme nationale acceptable est atteinte, les hôpitaux ont remarqué un nombre croissant d'hospitalisations pour des maladies respiratoires aiguës. Lorsque la concentration dépasse les 120 ppb, plusieurs effets secondaires apparaissent: assèchement de la gorge, souffle court, douleurs à la poitrine, nausée, etc.. Les enfants sont les plus vulnérables aux effets de l'ozone, tandis que les asthmatiques deviennent plus sensibles aux allergènes en présence d'ozone. De plus, une exposition répétée à l'ozone risque d'endommager irréversiblement les capacités pulmonaires et accélère le vieillissement des poumons [3].

#### 1.2.4.2 Conséquences sur la végétation et les matériaux

Au Canada, l'ozone est considéré comme le polluant le plus nuisible aux espèces végétales. Les pertes annuelles liées à l'ozone dépassent les 100 millions de dollars. L'ozone altère le tissu foliaire, inhibe l'activité métabolique et ralentit la croissance des végétaux [3,4].

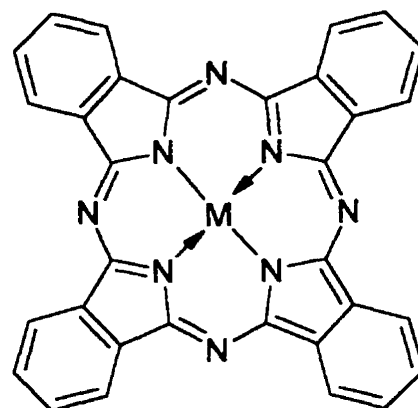
Les matériaux sont également affectés par l'ozone. Le caoutchouc craque lorsqu'exposé à plus de 20 ppb pendant une heure. La cellulose est également affectée et il en résulte une dégradation des vêtements et une décoloration des pigments aux concentrations ambiantes normales qui varient entre 20 et 50 ppb [5].

### 1.3 Les phtalocyanines

#### 1.3.1 Généralités et structure moléculaire des phtalocyanines

La molécule de phtalocyanine est un macrocycle constitué de 4 groupes isoindoliques liés entre eux par des atomes d'azote noté Pc =  $C_{32}H_{16}N_8$ . Le centre du macrocycle est occupé soit par deux protons  $H^+$  ou par un ion bivalent unique. Le macrocycle peut complexer la majorité des éléments des groupes I<sub>A</sub> à V<sub>B</sub> et tous les lanthanides et actinides à l'exception du plutonium [6].

Il existe trois types de phtalocyanines : les monophtalocyanines, les bisphtalocyanines et les polyphthalocyanines. Les monophtalocyanines sont les plus courantes et existent sous deux formes : planaires et non-planaires. La molécule est planaire lorsque l'atome central est de taille suffisamment petite pour se placer au centre du macrocycle. Dans le cas contraire, l'atome se place en dehors du macrocycle et



**Figure 1.2 Structure moléculaire des monophthalocyanines**

la molécule est non-planaire. Pour des atomes de valence supérieure à 2, deux macrocycles sont nécessaires pour les complexer, la molécule résultante étant une bisphtalocyanine, c'est-à-dire que l'atome central est pris en sandwich entre deux macrocycles Pc. Les polyphthalocyanines sont des chaînes polymériques de phtalocyanine dont les molécules sont unies entre-elles soit par l'atome central, soit par un groupement ou un atome substitué sur la périphérie du macrocycle.

### 1.3.2 Structure cristalline

La structure des cristaux de phtalocyanine a fait l'objet de nombreuses études. L'analyse aux rayons X de la structure a mis en évidence plusieurs formes cristallines. Les plus courantes sont les formes monocliniques  $\alpha$  et  $\beta$  qui contiennent respectivement quatre et deux molécules par maille.

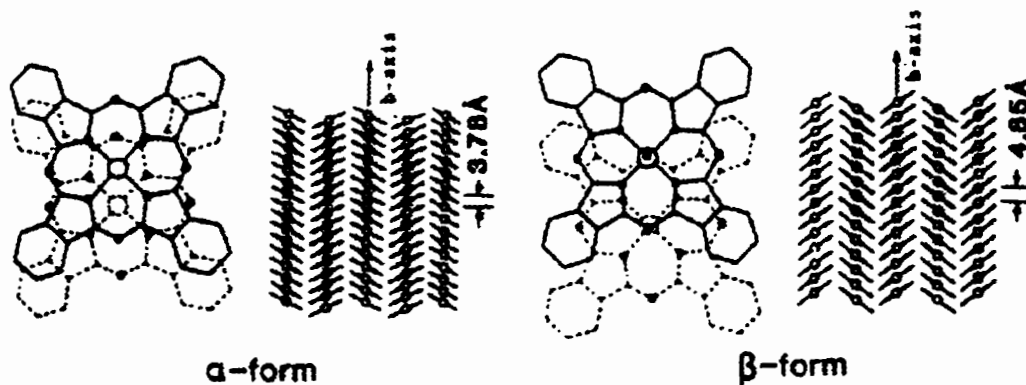


Figure 1.3 Représentation des formes cristallines  $\alpha$  et  $\beta$  [6].

Les couches minces de phtalocyanine déposées sous vide sur un substrat maintenu à la température ambiante forment de multiples cristallites de phase  $\alpha$ . Il existe une transition cristallographique de la forme  $\alpha$  (métastable) à la forme  $\beta$  (stable). La température de cette transition est influencée par la nature de l'ion central et par la présence d'impuretés dans la couche. En général, cette transition s'obtient en chauffant les couches quelques heures à une température supérieure à 200 °C [7].

L'adsorption des gaz à la surface des phtalocyanines dépend de la nature des sites d'adsorption qui est elle-même influencée par la structure et la morphologie de la couche

mince. La réponse de films minces dans la phase  $\beta$  à l'adsorption gazeuses est beaucoup plus stable dans le temps que celle de films dans la phase  $\alpha$ . Cependant, la phase  $\alpha$  possède une sensibilité supérieure.

### **1.3.3 Conduction électrique intrinsèque (en l'absence de gaz dopants)**

#### **1.3.3.1 Généralités**

L'étude des propriétés électriques des phtalocyanines remonte à la fin des années 50. La très grande majorité des publications dans ce domaine traitent du courant limité par la charge d'espace et de l'évolution du courant en fonction de la température dans les phtalocyanines. Ces travaux sont résumés dans un article de R.D. Gould publié en 1996 [8]. Il a été observé que la conductivité des films minces de phtalocyanine augmente avec la température et obéit à une loi de type Arrhenius en  $1000/T$ . Ce n'est qu'en dessous de 200 kelvins qu'il y a dérogation à cette loi. En l'absence de modèle théorique adéquat de la conductivité électrique, les auteurs ont utilisé la théorie des bandes pour l'explication des résultats expérimentaux obtenus. Dans les faits, cette théorie n'est pas applicable à cause de la faible mobilité des porteurs de charges qui est égale ou inférieure à  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Toutefois, elle est encore largement employée, car les résultats expérimentaux concordent avec les calculs théoriques. En 1995, Bouvet, Silinsh et Simon ont présenté une justification complète du processus de conduction électrique basée sur des considérations électrochimiques et thermodynamiques [9].

Un phénomène important lié aux propriétés électriques des phtalocyanines est l'apparition de longues transitoires de courant sous l'application d'une tension sur un échantillon de

phtalocyanine. La littérature scientifique n'en fait que rarement mention et peu d'études expérimentales ou théoriques ont été publiées sur le sujet. Les seules études se sont restreintes aux premières dizaines de millisecondes [10, 11] alors que les courants peuvent évoluer pendant plusieurs heures .

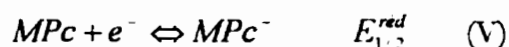
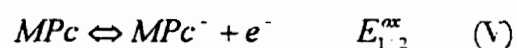
### 1.3.3.2 Nature des contacts métal/phtalocyanine

La conduction intrinsèque des phtalocyanines est régie par la nature du contact avec les électrodes : ohmique ou redresseur. Cependant, seuls les contacts de nature ohmique sont intéressants pour la réalisation de résistances et de transistors moléculaires. En présence de ce type de contacts, deux processus de conduction ont été identifiés dans les couches minces de phtalocyanine [8] : le processus ohmique et le processus de conduction limité par la charge d'espace.

### 1.3.3.3 Conduction ohmique intrinsèque

La conduction ohmique résulte d'un processus thermique de création de porteurs de charge. L'énergie correspondante à la création des charges est la somme de l'énergie d'oxydation d'une molécule et de réduction d'une autre [9].

La concentration de porteurs est égale au nombre de molécules ayant une charge négative et au nombre de molécules ayant une charge positive (le matériau est intrinsèquement neutre).



Cette concentration peut être calculée à partir des potentiels électrochimiques donnés par la loi de Nernst. À l'équilibre, les potentiels électrochimiques, correspondant aux deux équations précédentes, sont égaux. Il s'ensuit que :

$$E_{1,2}^{ox} + \frac{kT}{e} \ln \frac{[MPc^{\cdot-}]}{[MPc]} = E_{1,2}^{red} + \frac{kT}{e} \ln \frac{[MPc]}{[MPc^{\cdot-}]} \quad (1.1)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue et  $e$  la charge de l'électron.

De la neutralité électrique du matériau ( $p = n = [MPc] = [MPc^{\cdot-}]$ ),

$$n = [MPc] \exp \left[ \frac{E_{1,2}^{red} - E_{1,2}^{ox}}{2kT} \right] \quad (1.2)$$

où les énergies d'oxydoréduction sont exprimées en électronvolts. Dans le cas des phthalocyanines,  $[MPc] \approx 10^{21}$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  et la différence entre l'énergie d'oxydation et l'énergie de réduction peut être considérée, pour les larges molécules aromatiques, comme l'énergie de création d'une paire électron-trou, soit l'énergie du gap. Pour les métallophthalocyanines, cette énergie est légèrement supérieure à deux électron-volts [9]. De plus, la mobilité est souvent considérée comme constante en fonction de la température [12]. Il découle de ces deux affirmations que la conductivité électrique des phthalocyanines peut être écrite sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
\sigma(T) &= n(T)e\mu_n(T) + p(T)e\mu_p(T) \\
&= n(T)e(\mu_n + \mu_p) \\
&= [MPc] \exp\left[\frac{E_{12}^{red} - E_{12}^{ox}}{2kT}\right] e(\mu_n + \mu_p) \\
&= [MPc] \exp\left[\frac{-E_g}{2kT}\right] e(\mu_n + \mu_p) \\
&= \sigma_0 \exp\left[\frac{-E_g}{2kT}\right]
\end{aligned} \tag{1.3}$$

#### 1.3.3.4 Conduction limitée par la charge d'espace

La conduction limitée par la charge d'espace est le résultat d'une injection de porteurs des électrodes à la phthalocyanine. À basse tension, la concentration des porteurs injectés est inférieure à celle des porteurs thermiques et le courant évolue linéairement avec la tension. Lorsque la tension augmente, le courant injecté prédomine et la densité de courant est donnée par:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \theta \mu \frac{V^2}{d^3} \tag{1.4}$$

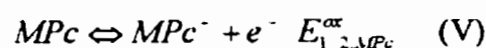
La variable  $\theta$  représente le ratio des charges piégées sur le nombre total de charges et est nécessaire vu le grand nombre de défauts dans les couches minces de phthalocyanines qui piègent la majorité des charges injectées.

La tension pour laquelle le courant injecté devient prépondérant sur le courant ohmique est obtenu en égalant les densités de courant ohmique et injecté et vaut:

$$V_r = \frac{8epd^2}{9\theta\epsilon_r\epsilon_0} \quad (1.5)$$

### 1.3.4 Conduction électrique en présence de gaz dopants

Le principe de la conduction extrinsèque en présence de gaz dopants est similaire à celui de la conduction ohmique présenté à la section 1.3.3.3. La réaction d'oxydoréduction n'implique toutefois pas deux molécules de phtalocyanine, mais plutôt une seule et une espèce gazeuse soit donneuse ou acceptrice. L'ozone étant une molécule fortement oxydante, le reste de la discussion sera détaillée pour une espèce acceptrice notée A. Dans ce cas particulier, les réactions à l'origine du transfert électronique sont les suivantes :



Encore une fois, les potentiels électrochimiques correspondants à ces deux équations sont égaux à l'équilibre thermodynamique. Ceci conduit, en tenant compte de l'électronégativité de la phtalocyanine ( $[A^-] = [MPc^-]$ ), à l'expression ci-dessous pour la concentration des porteurs

$$[MPc^-] = \sqrt{[MPc][A]} \exp \left[ \frac{E_{1/2,A}^{red} - E_{1/2,MPc}^{\alpha}}{2kT} \right] \quad (1.5)$$



La concentration de porteurs chargés positivement est de beaucoup supérieure à la concentration de porteurs négatifs, d'où:

$$\begin{aligned}
 \sigma(T) &= n(T)e\mu_n + p(T)e\mu_p \\
 &\cong p(T)e\mu_p \\
 &\cong [MPc^+ ]e\mu_p \\
 &\cong \sqrt{[MPc][A]} \exp\left[\frac{E_{12}^{red} - E_{12}^{ox}}{2kT}\right] e\mu_p \\
 &\cong \sqrt{[MPc][A]} \exp\left[\frac{-E_g}{2kT}\right] e\mu_p \\
 &\cong \sigma' \exp\left[\frac{-E_g}{2kT}\right]
 \end{aligned} \tag{1.6}$$

### 1.3.5 Capteurs de gaz à base de phtalocyanine

La connaissance de l'influence des gaz sur les propriétés électriques des phtalocyanines remonte aux années 60 [13]. Depuis ce temps, de nombreuses publications ont traité du sujet en se concentrant surtout sur l'influence de l'oxygène dans les premières années et sur la possibilité de réaliser un capteur de dioxyde d'azote à la fin des années 80 et au début des années 90. Il y a eu trois types de dispositifs envisagés pour la détection du dioxyde d'azote: des films résistifs [14], des capteurs à ondes acoustiques de surface [15] et des transistors à effet de champ en silicium, dans lesquels la phtalocyanine servait de grille [16]. Ces travaux ont montré que la variation de conductivité des phtalocyanines lors d'une exposition au dioxyde d'azote est un phénomène principalement de surface et que la

conductivité doublait, au minimum, lorsqu'un film mince de phtalocyanine est exposé à 44 ppb de  $\text{NO}_2$  [17].

## 2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES PHTALOCYANINES

### 2.1 Synthèse des phtalocyanines

#### 2.1.1 Nécessité de la synthèse des phtalocyanines

Il y a deux raisons majeures pour lesquelles il est préférable de synthétiser la phtalocyanine plutôt que de se la procurer commercialement. Les méthodes commerciales de synthèse utilisées ne sont jamais spécifiées par les fabricants et la phtalocyanine commerciale n'est pas d'une pureté suffisante pour des applications électroniques : il faut donc les purifier. Toutefois, certains modes opératoires génèrent d'autres types de phtalocyanine que celui désiré, notamment de la phtalocyanine hydrogénée ( $H_2Pc$ ). Ces sous-phtalocyanines sont très difficiles à éliminer de la phtalocyanine synthétisée. La synthèse permet donc d'éviter les modes opératoires produisant ces phtalocyanines non désirées.

La seconde raison est indirectement liée au phénomène de diffusion des gaz dans les phtalocyanines. La diffusion des gaz dans les cristallites de phtalocyanine est très lente, ce qui ralentit la réponse des capteurs à une variation de concentration gazeuse, et limite également la désorption des gaz. La synthèse d'un mélange de différentes phtalocyanines d'un même ion central et dont certains atomes d'hydrogène sont substitués par d'autres atomes ou groupes d'atomes permettrait d'empêcher la cristallisation des molécules de phtalocyanine et limiterait ainsi la formation de cristallites. De telles phtalocyanines ne sont pas disponibles commercialement. La synthèse des phtalocyanines fluorées a cet objectif et le résultat de la synthèse sera des phtalocyanines dont un nombre variable d'atomes

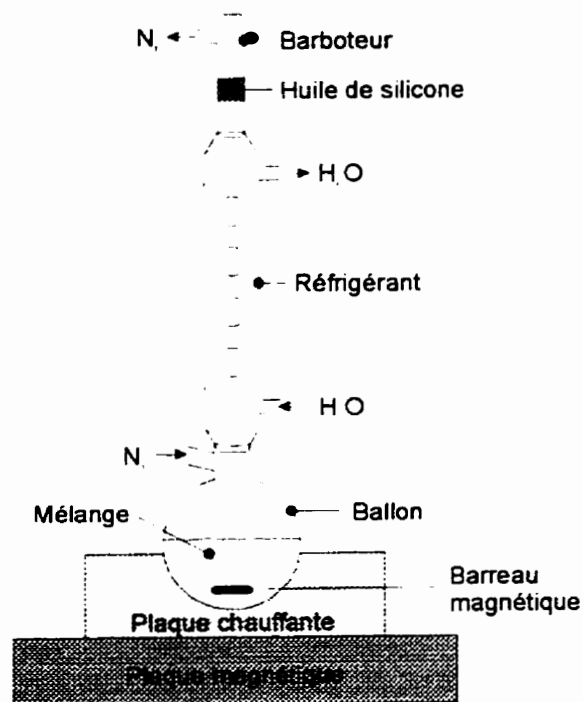
d'hydrogène auront été substitués par des atomes de fluor, ce qui créera différentes phtalocyanines ayant chacune des isomères possibles. La très grande dissymétrie entre les molécules devrait suffire à empêcher la formation de cristallites.

### **2.1.2 Mode opératoire des synthèses**

Dans le cadre de ce travail, la phtalocyanine de nickel a gracieusement été fournie par le docteur André Decroly de la Faculté Polytechnique de Mons en Belgique. Le mode opératoire pour la synthèse des phtalocyanines de zinc est basé, en partie, sur les procédures décrites par J.M. Birchall [18] et M. Bouvet [19]. Les phtalocyanines de zinc sont produites par la réaction de phtalonitriles avec de la poudre de zinc.

Dans un premier temps, le phtalonitrile et la poudre de zinc sont mélangés et dissouts dans du chloronaphtalène-1 sous reflux et sous atmosphère d'azote dans les proportions suivantes: 1 mmol de phtalonitrile, 2 mmol de poudre de zinc et 1,2 ml de chloronaphtalène-1. Le reflux est maintenu pendant 48 heures. La Figure 2.1 illustre le montage expérimental utilisé. Le choix du chloronaphtalène-1 comme solvant repose essentiellement sur sa faible réactivité et son haut point d'ébullition (environ 260 °C à la pression atmosphérique). Une fois refroidi, le mélange est dilué dans de l'heptane (20 ml / mmol de zinc) et filtré sous vide à l'aide d'un filtre de porosité 3 de 75 ml. Ceci permet d'éliminer le chloronaphtalène. Ensuite, la poudre récupérée est introduite dans une solution d'acide chlorhydrique 2M (1 ml de HCl / 2 ml d'heptane) afin de dissoudre l'excès de zinc. Le mélange est agité pendant une heure avant d'être filtré. Le filtrat obtenu est lavé à l'eau déionisée bouillante (200 ml) et l'eau est extraite de la poudre en la lavant avec

du méthanol (200 ml) en filtrant, toujours sous vide. La poudre est alors ajoutée à 40 ml de diméthylformamide ( $C_3H_7NO$ , DMF), soumise aux ultrasons pendant 3 minutes et centrifugée à 2800 tours/minute pendant 25 minutes. Cette étape est effectuée trois fois, puis elle est reprise, trois fois également, en utilisant de l'éthanol. Finalement, la phtalocyanine obtenue est séchée sous vide primaire à 100 °C durant plusieurs heures.



**Figure 2.1 Montage expérimental**

La composition des phtalocyanines synthétisées a été établie à partir de spectres de masse par ionisation chimique de l'ammoniac et à partir d'analyses élémentaires.

### **2.1.3 Synthèses des phtalocyanines de zinc**

#### **2.1.3.1 Synthèse de la phtalocyanine de zinc non fluorée**

La synthèse est réalisée selon le mode opératoire de la section précédente à partir de 2,0 g de phtalonitrile, 2,0 g de zinc en poudre, 19 ml de chloronaphtalène-1, 625 ml d'heptane et 310 ml de HCl 2M. À la fin de celle-ci, 2,1 g de substance sont récoltés.

L'analyse élémentaire, par combustion du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, de la substance donne les proportions massiques suivantes:

**Tableau 2.1 Composition massique (%) du mélange**

	<b>carbone</b>	<b>azote</b>	<b>hydrogène</b>	<b>zinc</b>	<b>Total</b>	<b>Impuretés</b>
<b>théorie</b>	66,51	19,39	2,79	11,31	100,00	0,00
<b>expérience</b>	51,0	14,6	2,4	25,6	93,6	6,4

Il est possible de normaliser les proportions de C, N et H en négligeant les autres éléments et en tenant compte de l'excès de zinc qui n'a pas été retiré lors du lavage à l'acide chlorhydrique.

En supposant que toute la masse de carbone composant le produit synthétisé fasse partie des molécules de phtalocyanine, il est possible de déterminer la proportion de zinc constituant les phtalocyanines et la proportion de zinc métallique excédentaire dans le produit de synthèse. La proportion de zinc constituant les phtalocyanines synthétisées est obtenue en multipliant le pourcentage massique du carbone dans le produit de synthèse par le rapport théorique entre la masse de zinc et la masse du carbone dans une molécule de phtalocyanine qui vaut 0,17; cette proportion est de 8,67 %. Il en découle que la masse de zinc métallique excédentaire dans le produit de synthèse correspond à la différence entre le pourcentage de zinc dans le produit synthétisé et le pourcentage de zinc constituant les phtalocyanines et équivaut à 16,9 % de la masse totale. Le Tableau 2.1 peut donc être réécrit sous la forme :

**Tableau 2.2 Distribution massique du zinc en pourcentage**

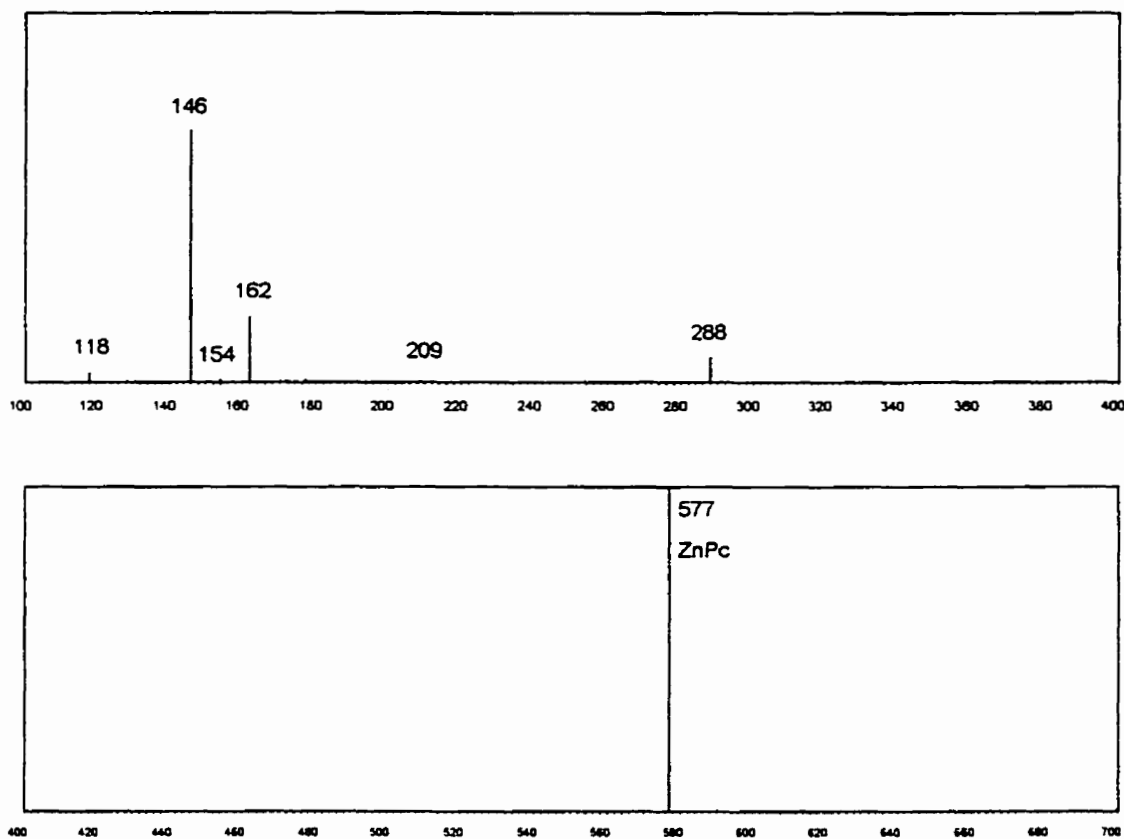
Composition	C	N	H	Zn	Excès de Zn	Total	Impuretés
théorie	66,5	19,4	2,8	11,3	0,0	100,0	0,0
expérience	51,0	14,6	2,4	8,7	16,9	93,6	6,4

Le rendement approximatif de la synthèse, sachant que 4 moles de phtalonitrile forment une mole de phtalocyanine, est donné par:

$$4 * \left( \frac{\text{nombre de moles de phtalocyanine produites}}{\text{nombre de moles de phtalonitrile utilisées}} \right) * 100\% \quad (2.1)$$

et est de 71,4<sup>o</sup> %.

Le spectre de masse par ionisation chimique de l'ammoniac du produit synthétisé (Figure 2.2) présente bien un pic correspondant à la phtalocyanine de zinc. De plus, aucune phtalocyanine d'hydrogène (H<sub>2</sub>Pc) n'a été produite lors de la synthèse. Les pics présents à de faibles masses correspondent soit à des fragments de phtalocyanine soit à des impuretés qui n'ont pas été identifiées.



**Figure 2.2 Spectre de masse de la phtalocyanine de zinc**

### 2.1.3.2 Synthèse de phtalocyanine de zinc à partir de tétrafluorophtalonitrile

Afin d'obtenir environ 30% de phtalocyanine fluorée, un mélange composé à 92% molaire de phtalonitrile (2,95 g) et à 8% de tétrafluorophtalonitrile (0,40 g) est préparé et mélangé à 3,30 g de zinc dans 30 ml de chloronaphtalène. Un litre d'heptane et 500 ml de HCl 2M sont également requis. Il est à noter que dans ce cas, les phtalonitriles ne sont ajoutés au chloronaphtalène-1 que lorsque celui-ci a commencé à bouillir, et ce afin de ne pas favoriser la réaction d'un des deux types de phtalonitrile. 2,99 grammes de matière sont ainsi produits.



La proportion théorique des différentes phthalocyanines produites peut être calculée à l'aide de:

$$P(F_{4x}H_{16-4x}PcZn) = \left( \frac{4!}{(4-x)! \cdot x!} \right) * (0,92^{4-x} \cdot 0,08^x) \quad (2.2)$$

où  $x = 0,1,2,3,4$

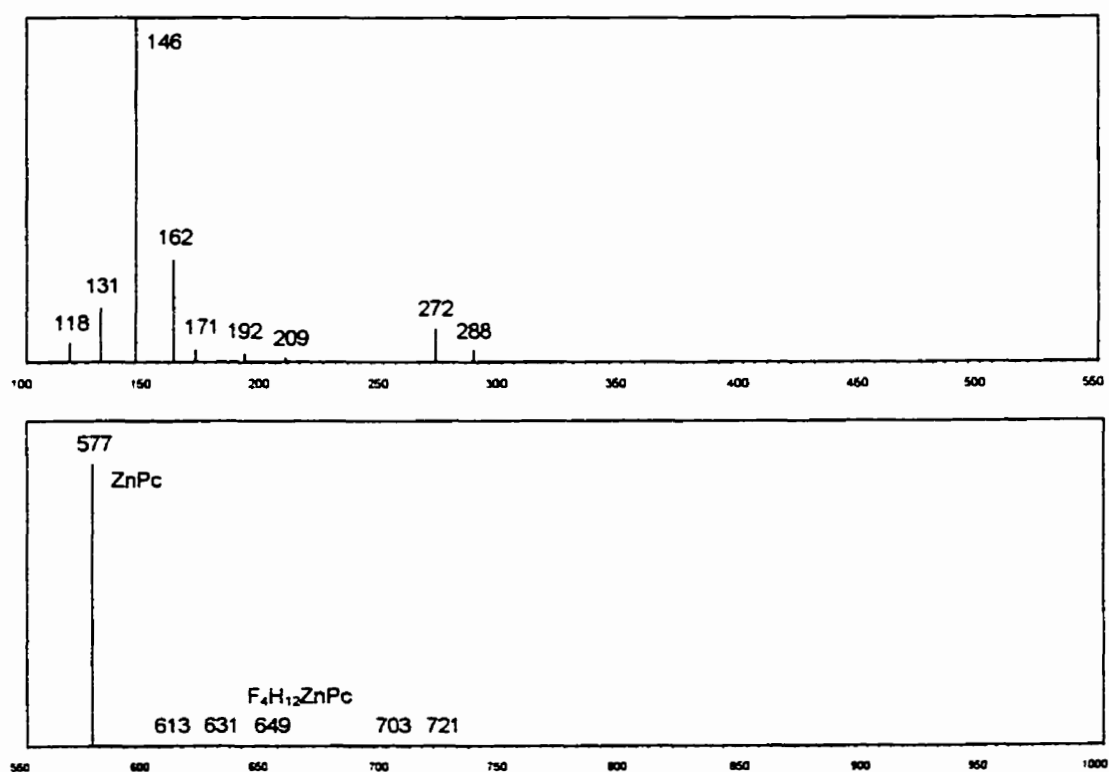
Le premier facteur de l'équation précédente correspond au nombre d'arrangements possibles de  $x$  tétrafluorophthalonitriles dans la future phthalocyanine, tandis que le second est la probabilité de former une phthalocyanine avec  $x$  tétrafluorophthalonitriles. Le Tableau 2.3 donne les proportions théoriques des différentes phthalocyanines dans le mélange.

**Tableau 2.3 Proportions théoriques des phthalocyanines dans le mélange**

Pc	Proportion
H <sub>16</sub> ZnPc	71,639
F <sub>4</sub> H <sub>12</sub> ZnPc	24,918
F <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ZnPc	3,250
F <sub>12</sub> H <sub>4</sub> ZnPc	0,188
F <sub>16</sub> ZnPc	0,004

L'absence d'un pic important à 649 u.m.a. (unité de masse atomique) qui correspond à F<sub>4</sub>H<sub>12</sub>ZnPc sur le spectre de masse de la phthalocyanine de zinc synthétisée à partir de tétrafluorophthalonitrile (ZnPc-4F, Figure 2.3) porte à croire que le tétrafluorophthalonitrile est beaucoup moins réactif que le phthalonitrile et que celui-ci a très peu réagi lors de la synthèse. Cependant, il est possible, mais peu probable, que la F<sub>4</sub>H<sub>12</sub>ZnPc soit beaucoup

moins sensible à l'ionisation chimique de l'ammoniac que la phthalocyanine de zinc totalement hydrogénée. La sensibilité d'une molécule à l'ionisation chimique est liée à la facilité avec laquelle une molécule chargée peut à son tour ioniser une molécule neutre. Ainsi, plus il y aura de molécules neutres qui seront ionisées, plus l'amplitude du pic correspondant à ces molécules sur le spectre de masse sera grande.



**Figure 2.3 Spectre de masse de la phthalocyanine de zinc à base de tétrafluorophthalonitrile**

### 2.1.3.3 Synthèse de phthalocyanine de zinc à partir de difluorophthalonitrile

Un mélange équimoléculaire formé de 0,96 g de phthalonitrile et de 1,23 gramme de difluorophthalonitrile ainsi que 1,96 g de zinc est mélangé à 18 ml de chloronaphtalène. Les

quantités d'heptane et de HCl nécessaires sont respectivement de 600 et 300 ml. La solution n'est chauffée qu'après le mélange de ses composants. 2,23 g de matière sont produits.

Une étude sommaire de la pureté du difluorophthalonitrile est effectuée avant la synthèse. Le point de fusion du difluorophthalonitrile est supérieur à 109°C lorsque celui est très pur [19]. Le phthalonitrile utilisé possède un point de fusion, mesuré à l'aide d'un banc Heizbank Kofler modèle 7841, compris entre 114 et 116°C. La spectrométrie de masse par impact d'électrons ainsi que la chromatographie sur couche mince [20] confirment la pureté du difluorophthalonitrile: la principale impureté résultant de la synthèse du difluorophthalonitrile, le bromo-2difluoro-4,5 benzonitrile [19], n'est pas détectée dans les deux cas.

La proportion théorique des différentes phthalocyanines produites peut être calculée à l'aide de:

$$P(F_{2x}H_{16-2x}PcZn) = 0,0625 \cdot \left( \frac{4!}{(4-x)! \cdot x!} \right) \quad (2.3)$$

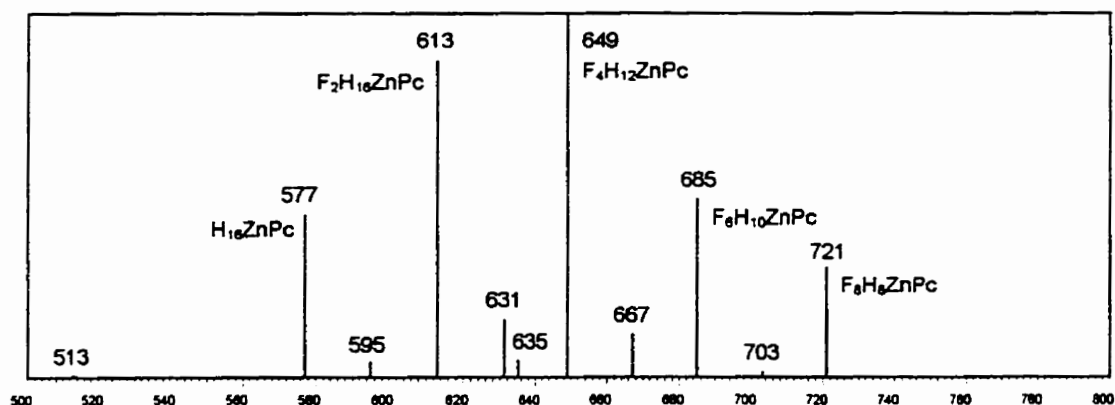
où  $x = 0,1,2,3,4$ .

Le Tableau 2.4 donne les proportions théoriques des différentes phthalocyanines dans le mélange.

**Tableau 1.4 Proportions des phtalocyanines**

Pc	Proportion
H <sub>16</sub> ZnPc	6,25
F <sub>2</sub> H <sub>14</sub> ZnPc	25,00
F <sub>4</sub> H <sub>12</sub> ZnPc	37,50
F <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ZnPc	25,00
F <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ZnPc	6,25

Le spectre de masse de la phtalocyanine de zinc synthétisée à partir de difluorophthalonitrile (ZnPc-2F, Figure 1.4) présente bien des pics pour toutes les phtalocyanines attendues. Les pics situés à 595, 631, 667 et 703 u.m.a. correspondent respectivement à H<sub>16</sub>ZnPc, F<sub>2</sub>H<sub>14</sub>ZnPc, F<sub>4</sub>H<sub>12</sub>ZnPc et à F<sub>6</sub>H<sub>10</sub>ZnPc et proviennent du fait qu'à l'occasion, l'ammoniac ionisé (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) se greffe à une molécule de phtalocyanine et le spectromètre enregistre la masse de la phtalocyanine et de l'ammonium en même temps. Toutefois, la distribution des phtalocyanines n'est pas celle prévue. Il semblerait que les phtalocyanines H<sub>16</sub>ZnPc et F<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ZnPc, qui sont entièrement symétriques, aient été favorisées lors de la réaction. En effet, les amplitudes relatives de leurs pics sont supérieures aux proportions calculées. Encore une



**Figure 1.4 Spectre de masse phtalocyanine de zinc synthétisée à partir de difluorophthalonitrile**

fois, il faut se méfier, car la spectrométrie de masse par ionisation chimique est une méthode semi-quantitative.

## **2.2 Caractérisation des phtalocyanines**

### **2.2.1 Caractérisation des phtalocyanines obtenues par synthèse**

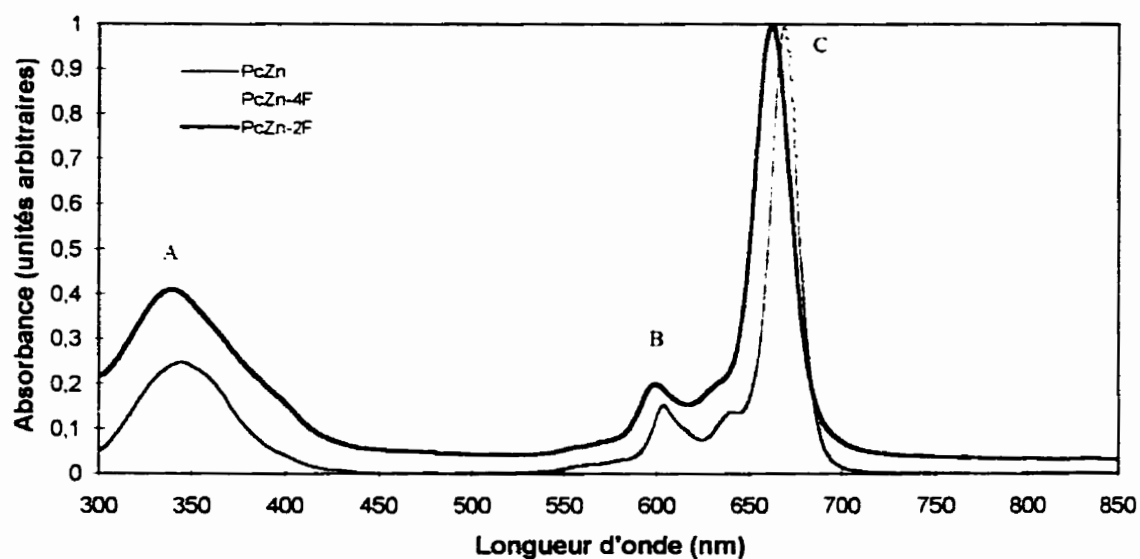
#### **2.2.1.1 Méthode de caractérisation**

Les spectres UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Kontron UVIKON 860, les spectres infrarouges sur un FTIR Perkin-Elmer 1600 et les spectres de diffraction des rayons X sur un diffractomètre Philips modèle PW 1729 x-ray generator.

#### **2.2.1.2 Spectroscopie UV-Visible (absorption)**

Les spectres UV-visible ont été obtenus en diluant les poudres de phtalocyanine dans du DMF. Une première tentative utilisant du chloronaphtalène-1 comme solvant fut abandonnée à cause de la faible solubilité de la phtalocyanine à basse température dans celui-ci. L'amplitude absolue des pics sur les spectres dépend du degré de dilution des phtalocyanines (loi de Beer-Lambert). Les différents spectres ont donc été normalisés à une absorption maximale d'une unité pour faciliter la comparaison. À première vue, les spectres (Figure 2.5) sont conformes aux spectres des phtalocyanines métalliques contenus dans la littérature [6]. Afin de mieux voir les similitudes et les différences, les trois maximums principaux seront notés A, B et C. Le maximum A est celui situé près de 340 nm, B celui situé près 600 nm et C, celui aux environs de 660 nm. Ces maximums se

rapportent à des transitions électroniques dans les orbitales  $\pi$ . La nature exacte des transitions et les niveaux énergétiques impliqués sont discutés par André et Simon [6].



**Figure 2.5 Spectre UV-Visibles des poudres de phthalocyanines dissoutes dans du DMF**

Les spectres de la ZnPc et de la ZnPc-4F sont presque identiques. Les positions de leurs pics B et C sont les mêmes (604 et 668,5 nm) et leur rapport est de 6,39 pour la ZnPc et de 6,65 pour la ZnPc-4F. Dans le cas de la ZnPc-2F, les pics B et C sont situés à 599 et à 662 nm et le rapport des intensités est plus petit: 4,99. Dans la région du maximum A, les spectres de la ZnPc et de la ZnPc-4F sont un peu plus distincts: le maximum se trouve à 344,5 nm pour la phthalocyanine non fluorée et à 343 pour ZnPc-4F. L'intensité relative du pic A par rapport au pic C est de 0,25 pour ZnPc et de 0,27 pour ZnPc-4F. Toutefois, le spectre de la ZnPc-2F est distinct, son maximum A se trouve à 339 nm et le rapport des intensités des pics A et C vaut 0,42. La plus grande absorption de ZnPc-2F dans le violet

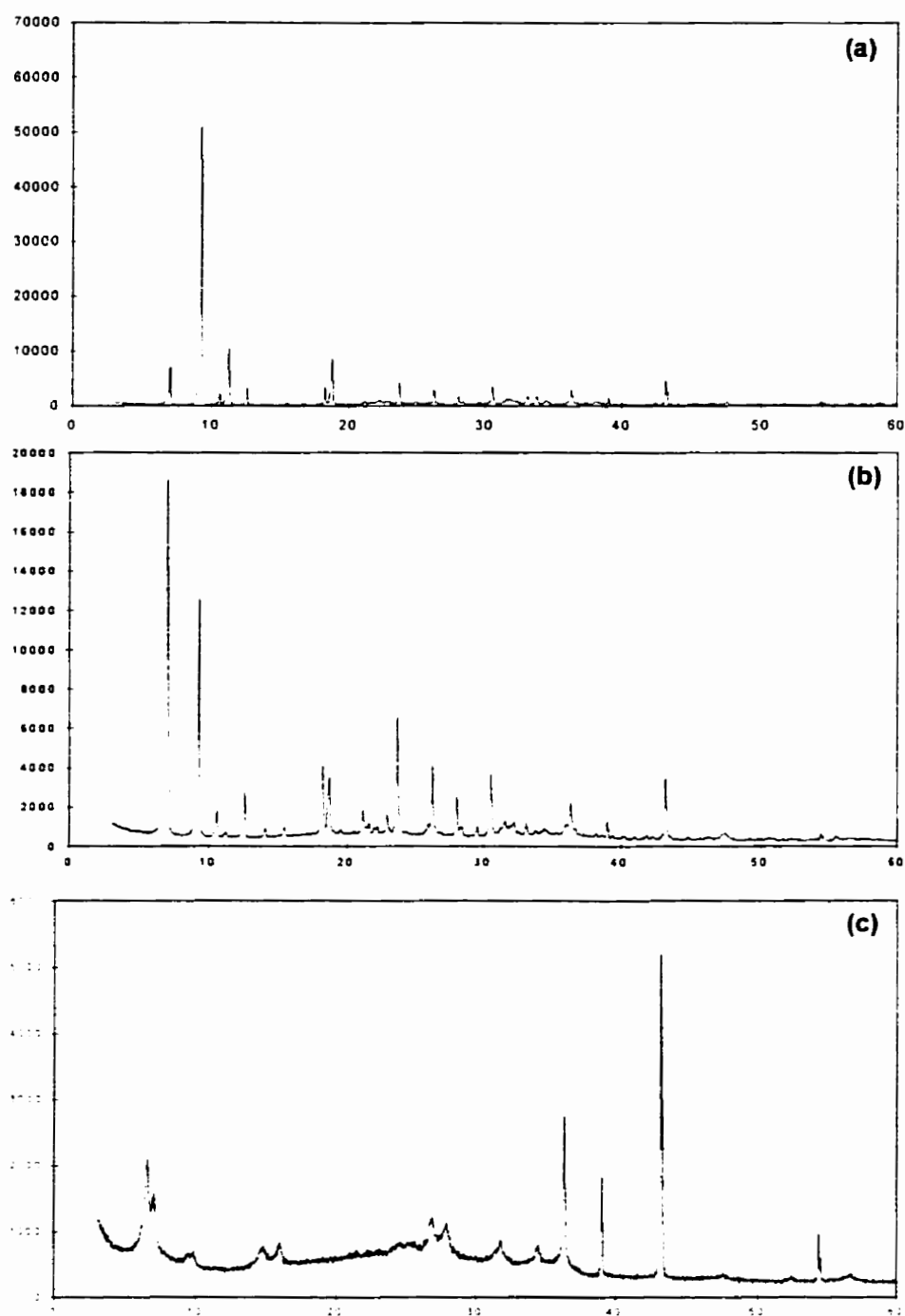
contribue à la tendance à une coloration plus verte observée pour les phtalocyanines halogénées [21].

### 2.2.1.3 Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction de toutes les phtalocyanines synthétisées (Figure 2.6) présentent des pics aux valeurs de  $2\theta$  suivantes:  $36,31^\circ$ ,  $39,01^\circ$ ,  $43,25^\circ$ ,  $54,34^\circ$ . Ces pics sont attribuables au zinc métallique excédentaire qui n'a pas été retiré lors du lavage à l'acide chlorhydrique pour les distances inter-plans  $d = 2,472$ ,  $2,307$ ,  $2,090$  et  $1,687$  Å.

Les spectres de la ZnPc et de la ZnPc-4F se superposent presque parfaitement au spectre de référence de phtalocyanine de zinc de type  $\beta$  [22] si les raies du zinc sont exclues. Les spectres présentent néanmoins une raie supplémentaire non identifiée à  $2\theta = 11,24^\circ$  ( $d = 7,868$  Å) qui résulterait de la présence d'impuretés.

Le spectre de la ZnPc-2F est quant à lui complètement différent des deux autres. Les raies sont beaucoup moins intenses et plus larges que celles des autres spectres (toujours en excluant les raies du zinc). La majorité des raies présentes ne se retrouvent pas sur les autres spectres, seules les raies correspondant à une distance  $d = 12,57$  et  $2,606$  Å se retrouvent sur les trois spectres. L'épaule ayant pour sommet une valeur de  $2\theta$  voisine de  $25^\circ$  correspond au spectre de la lame de verre qui a servi de support à la poudre pour l'obtention du spectre de la ZnPc-4F. Il est à noter que pour une couche amorphe de phtalocyanine, la distance inter-plan moyenne attendue serait de  $3,4$  Å ( $2\theta = 26,2^\circ$ ) et se superposerait au spectre du verre.



**Figure 2.6** Spectres de diffraction (# coups vs  $2\theta$ ): (a) ZnPc, (b) ZnPc-4F, (c) ZnPc-2F



Il est possible, à l'aide de l'équation de Scherrer (eq. 2.4) [23], de calculer la taille  $L$  des cristallites d'après la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction.

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.4)$$

Dans l'équation de Scherrer,  $K$  est une constante qui dépend du réseau cristallin mais qui est toujours proche de 1,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $B$  la largeur à mi-hauteur d'un pic et  $\theta$  la position de ce même pic. Le calcul conduit à de très petites cristallites de l'ordre d'une dizaine de nanomètres pour la poudre de ZnPc-2F et d'une centaine pour les deux autres poudres. La petitesse de la taille des cristallites de ZnPc-2F est un avantage: ainsi il y aura plus de diffusion d'ozone aux joints de grain et moins à l'intérieur des cristallites. Le temps de réponse du capteur a donc des chances d'être plus rapide, tout comme la désorption.

#### 2.2.1.4 Spectroscopie infrarouge

Afin de comparer les spectres infrarouges des diverses phtalocyanines, les raies présentes dans ces derniers ont été regroupées dans le Tableau 2.5 où sont également recensées les raies des phtalonitriles utilisés pour les synthèses. Le tableau ne regroupe que les raies comprises entre 950 et 1450  $\text{cm}^{-1}$ , car les liaisons C-F sont comprises entre 1000 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  [24]. La phtalocyanine synthétisée à partir de tétrafluorophtalonitrile présente de nombreuses raies comprises dans cet intervalle, mais ces raies sont les mêmes que celle de la phtalocyanine hydrogénée. Il est maintenant possible d'affirmer que la synthèse de ZnPc-4F est un échec. Toutefois, le spectre de ZnPc-2F possède de nombreuses raies

entre 1027 et 1155  $\text{cm}^{-1}$  et une raie particulièrement révélatrice à 1414,4  $\text{cm}^{-1}$ . En effet, cette raie est aussi caractéristique des phtalonitriles fluorées et est absente dans tous les autres cas: il s'agit d'une raie liée à la liaison C-F. Les autres raies n'ont pas été assignées, car l'étude de ces spectres infrarouges se limite à savoir si les phtalocyanines synthétisées contiennent du fluor ou non.

**Tableau 2.5 Spectres infrarouges des phtalocyanines et des phtalonitriles ayant servi à leur synthèse ( $\text{cm}^{-1}$ ).**

ZnPc	ZnPc-4F	ZnPc-2F	Phtalonitrile	Tétrafluoro phtalonitrile	Difluoro phtalonitrile
955,9					
			965,8	966,5	
1004,0					
				1016,2	
			1036,5		
1060,2	1060,8				
					1076,1
1088,1	1088,4				
1103,7	1103,6				
				1106,7	
					1109,9
1117,5	1117,7			1116,9	
		1027,6			
		1037,9			
		1051,2			
		1087,4			
		1154,9		1154,1	
					1160,8
1164,3	1164,8				
					1173,1
				1176,3	
			1182,1		
					1185,1
			1190,1	1191,8	

**Tableau 2.5 Spectres infrarouges des phtalocyanines et des phtalonitriles ayant servi à leur synthèse (cm<sup>-1</sup>). (suite)**

ZnPc	ZnPc-4F	ZnPc-2F	Phtalonitrile	Tétrafluoro phtalonitrile	Difluoro phtalonitrile
			1205,8		1204,6
					1218,2
			1227,7		
					1236,5
				1241,9	
			1248,8		
					1252,3
		1281,2			
1284,9	1285,3			1286,0	
			1296,4		
					1299,8
				1314,1	
					1321,9
				1329,5	
1333,3	1333,5	1333,9			
			1348,9		
				1366,0	
		1384,5	1384,0		
					1389,6
				1401,7	
1409,6	1410,0				
		1414,4		1413,6	1414,5
			1447,1		

#### 2.2.1.5 Bilan des synthèses des ZnPc non-fluorée et fluorées

Les spectres de masse par ionisation chimique de l'ammoniac ont confirmé le succès de la synthèse de la phtalocyanine de zinc et de la phtalocyanine de zinc fluorée à partir de difluorophthalonitrile. La synthèse de phtalocyanine de zinc fluorée à partir de

tétrafluorophthalonitrile a été un échec: le spectre de masse ne montre pas la présence de phtalocyanine fluorée et les spectres de diffraction des rayons X, d'absorption UV et infrarouge sont très semblables à ceux de la phtalocyanine de zinc totalement hydrogénée. La réactivité des tétrafluorophthalonitriles est donc très inférieure à celle des phthalonitriles et ceux-ci n'ont que très peu réagi lors de la synthèse.

## **2.2.2 Caractérisation des couches minces sublimées de phtalocyanine**

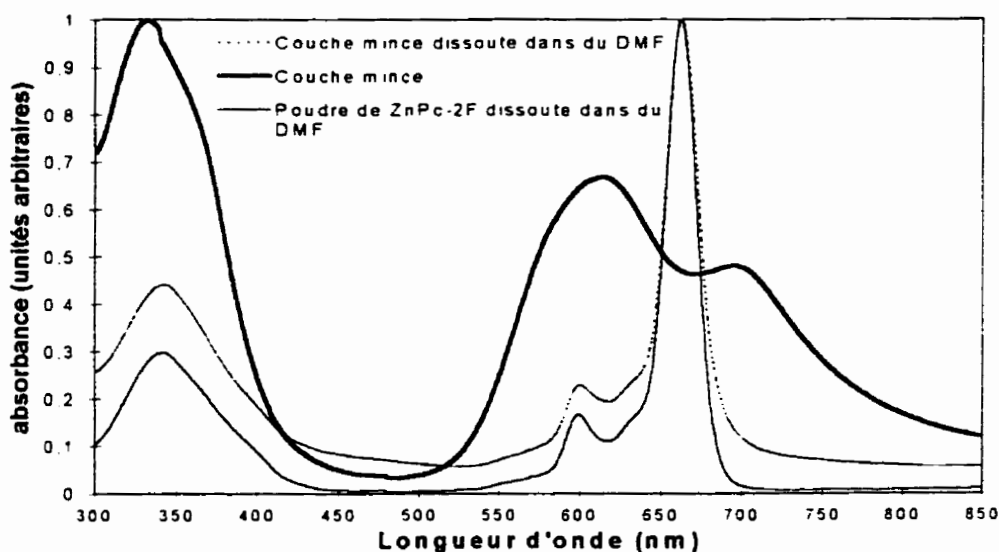
### **2.2.2.1 Conditions expérimentales**

La caractérisation des couches sublimées est nécessaire, dans le cas des mélanges de phtalocyanines fluorées, pour déterminer la composition de la couche. Il faut s'assurer qu'elle ne varie pas d'une sublimation à l'autre. De plus, il est fort possible qu'il faille changer le contenu du creuset étant donné que certaines espèces seront probablement sublimées préférentiellement, changeant ainsi la composition du mélange de phtalocyanines restant dans le creuset. La couche sublimée est caractérisée par spectrométrie de masse par ionisation chimique de l'ammoniac et par spectroscopie U-V visible.

La pression dans la chambre d'évaporation est maintenue sous 1 mPa durant la sublimation. La phtalocyanine est chauffée lentement jusqu'à son point de sublimation en passant par plusieurs plateaux de température (diverses intensités de courant). Ceci permet de purifier partiellement la phtalocyanine en évaporant les impuretés contenues dans celle-ci sur un cache placé devant l'échantillon. Une couche de phtalocyanine d'épaisseur évaluée à environ 100 nm, de par sa couleur comparée à des échantillons de référence, est obtenue.

### 2.2.2.2 Spectroscopie UV-Visible

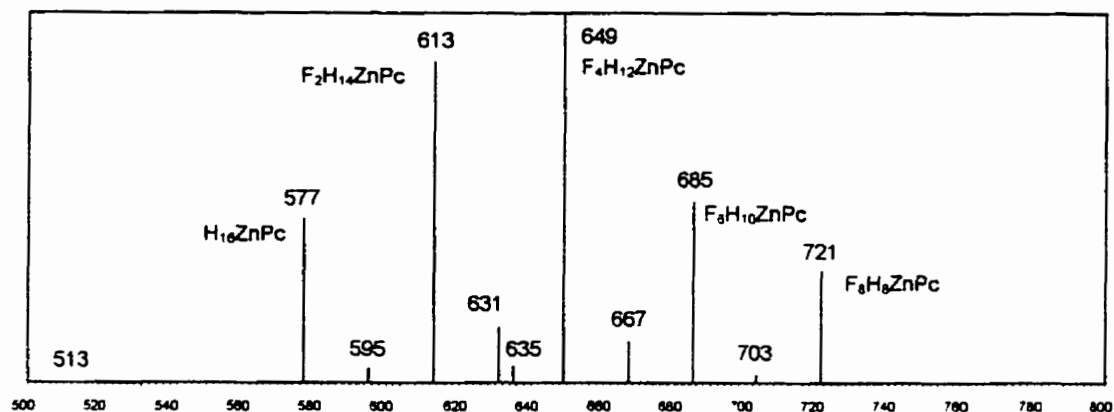
Un spectre de la couche mince sur la lame de verre ainsi qu'un spectre de la couche dissoute dans du DMF sont recueillis. Le spectre de la couche dissoute est presque identique au spectre de la poudre de ZnPc-2F également dissoute dans du DMF. Les deux spectres présentent des maximums à 599 et 662 nm. Le maximum local près de 339 nm, pour la poudre, est décalé à 342 nm pour la couche mince dissoute.



**Figure 2.7 Spectres comparatifs UV-Visibles**

### 2.2.2.3 Spectrométrie de masse

Une couche sublimée est dissoute dans du DMF et le spectre de masse de la solution est acquis. Malgré que les spectres de masse ne soient pas identiques, le spectre de masse de la couche mince confirme la présence des différentes phtalocyanines dans celle-ci.



**Figure 2.8 Spectre de masse de la couche mince de ZnPc-2F**

#### 2.2.2.4 Bilan de la sublimation des couches fluorées

Les couches sublimées de ZnPc-2F sont composées de différentes phthalocyanines constituées d'un nombre différent d'atomes de fluor. Toutefois, la composition des couches sublimées est quelque peu différente de celle du matériau massif. Il sera donc nécessaire de déterminer l'influence d'une faible variation de la composition de la couche sublimée sur la réponse des capteurs.

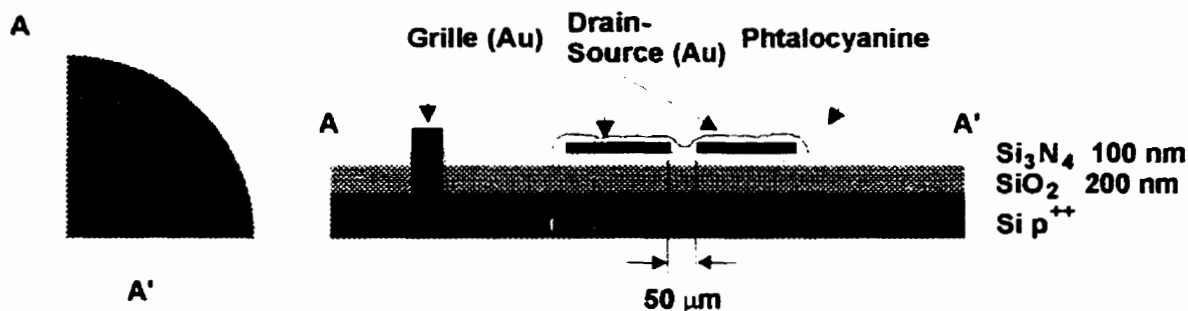
### 3. CONCEPTION ET FABRICATION DES DISPOSITIFS

#### 3.1 Fabrication de dispositifs sans les procédés de la micro-électronique

Avant d'envisager la fabrication des dispositifs à l'aide des procédés utilisés en micro-électronique, il était nécessaire de s'assurer du fonctionnement de ceux-ci. Auparavant, les transistors étaient fabriqués de telle manière que les électrodes du drain et de la source se trouvaient déposées au-dessus de la couche de phtalocyanine [25]. Dans un procédé micro-électronique, cela est impensable, car la phtalocyanine doit être déposée en dernier lieu afin que celle-ci ne contamine pas la ligne de production. Des transistors dont la phtalocyanine est déposée à la fin du procédé, donc au-dessus des électrodes, ont été fabriqués et testés : ceux-ci sont fonctionnels (voir section 4.2.2). Le procédé de fabrication de ces transistors est dit non micro-électronique, car les transistors sont fabriqués à l'unité et aucun procédé lithographique n'est utilisé. De plus, ces transistors ne sont pas fabriqués en salle blanche.

Les transistors sont produits à partir de plaquettes de 5 centimètres de diamètre de silicium d'orientation (111) de type p fortement dopé ( $\rho < 10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Les substrats de silicium disponibles sont recouverts de 200 nm d'oxyde de silicium et de 100 nm de nitrure de silicium. Les électrodes du drain et de la source sont espacées de 50  $\mu\text{m}$  et longues de 5 mm. Le contact de grille est pris directement sur le silicium. La Figure 3.1 montre une vue du dessus et une vue en coupe du transistor. Il est important de rappeler qu'il s'agit d'un

transistor moléculaire et que la couche semi-conductrice est la couche de phtalocyanine et que le silicium ne sert que de support mécanique et de grille.



**Figure 3.1 Vues du dessus et en coupe du transistor**

Dans un premier temps, les diélectriques sont grattés en un point pour mettre à nu la surface du silicium. Une couche d'or est alors évaporée sur ce point, qui servira de contact de grille, à travers d'un masque métallique. L'épaisseur d'or déposée n'est pas mesurée. Le substrat en silicium est alors collé sur un substrat métallique à l'aide d'une colle électriquement isolante et thermoconductrice (Epotekny H70EN). Les électrodes en or constituant le drain et la source sont évaporées à travers un second masque mécanique. L'épaisseur d'or souhaitée est de 45 nanomètres: cette épaisseur est suffisamment faible pour que les phénomènes d'ombrage soient négligeables lors de la sublimation de la phtalocyanine et suffisamment épaisse pour assurer un bon contact avec la phtalocyanine. Des fils d'or sont collés sur les trois électrodes à l'aide d'une colle électroconductrice (Epotekny E202). Finalement, environ 30 nm de phtalocyanine sont sublimés sous vide à une vitesse de 0,5 nm/s. Le vide dans l'enceinte de d'évaporation est inférieur à 80  $\mu$ Pa au début de la sublimation. La mesure d'épaisseur est donnée par un quartz vibrant de 6 MHz.



## **3.2 Fabrication des dispositifs micro-électroniques**

### **3.2.1 Avantages de la micro-électronique**

La fabrication à l'aide des procédés de la micro-électronique permet d'envisager la production de masse des dispositifs et d'inclure sur une même puce le capteur et l'électronique de commande. Il serait éventuellement possible d'inclure d'autres types de capteurs chimiques sur la puce. Ceci aurait l'avantage de procurer un système complet de domotique de petite taille et produit à faible coût.

D'un point de vue scientifique, les procédés de la micro-électronique offrent beaucoup de flexibilité au niveau de la conception et la production de dispositifs en grand nombre permet d'étudier la réponse de ceux-ci de manière statistique.

### **3.2.2 Techniques micro-électroniques**

#### **3.2.2.1 Lithographie et mise en forme des couches minces**

##### **3.2.2.1.1 Lithographie**

La lithographie est le procédé qui permet de définir les motifs géométriques d'une couche mince. Le procédé consiste à reproduire sur une couche photosensible, déposée à la surface de la pastille de silicium, les motifs se trouvant à la surface d'un masque [26].

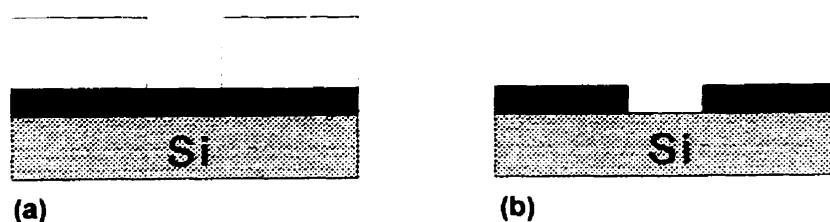
Il existe deux types de couches photosensibles appelées résine positive et résine négative. La résine positive est un polymère dont les liens sont brisés lorsqu'il est exposé à des rayons ultraviolets. La résine exposée peut donc être enlevée à l'aide d'un solvant. Dans le cas de la résine négative, il y a réticulation du polymère lors d'une exposition aux

ultraviolets. Cette résine, une fois exposée, est trempée dans un solvant et la partie du polymère non-réticulé est dissoute dans celui-ci.

Le transfert d'un motif à une résine à partir d'un masque peut être exploité de deux méthodes différentes pour mettre en forme une couche mince. Ces méthodes sont la gravure et la mise en forme par flottaison (lift-off).

### 3.2.2.1.2 Gravure des couches minces

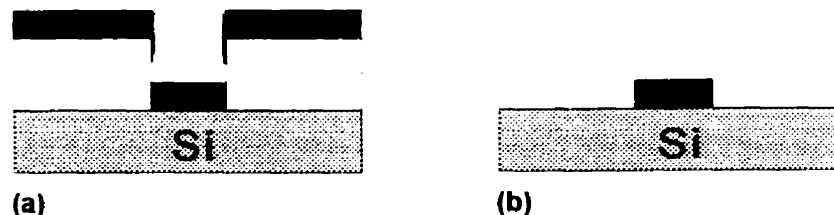
La mise en forme par gravure consiste à exposer aux rayons ultraviolets une couche de résine déposée à la surface de la couche à graver. Les motifs de la résine sont alors transférés à la couche en plongeant la pastille de silicium dans une solution de gravure (gravure humide) ou en l'exposant à un plasma (gravure sèche). La résine doit toutefois résister plus longtemps au procédé de gravure choisi que le temps nécessaire à la gravure. La résine est par la suite enlevée.



**Figure 3.2 Gravure. (a) La résine (en blanc) est mise en forme sur la couche à graver (en noir) (b) La pastille de silicium est plongée dans la solution de gravure et la résine est dissoute dans un solvant.**

### 3.2.2.1.3 Mise en forme par flottaison (lift-off)

Dans ce cas-ci, la résine est étalée et exposée avant le dépôt de la couche à mettre en forme. La couche est alors déposée à la surface de la résine dans laquelle des motifs ont été définis. Il y a donc des régions où la couche est déposée sur le substrat. La pastille de silicium est alors trempée dans un solvant qui dissout la résine. La portion de la couche se trouvant à la surface de la résine est entraînée ne laissant, par le fait même, que la partie de la couche déposée sur le substrat. Il est toutefois nécessaire de s'assurer que l'épaisseur de la couche ne dépasse pas  $1/3$  de celle de la résine, car à ce moment, il est possible que la couche recouvre entièrement la surface de la résine et que le solvant ne puisse plus atteindre celle-ci.



**Figure 3.3 Mise en forme par flottaison. (a) La résine (en blanc) est exposée et la couche à mettre en forme (en noir) est déposée sur celle-ci (b) La pastille de silicium est plongée dans un solvant pour dissoudre la résine.**

### 3.2.2.2 Métallisation

La métallisation regroupe tous les procédés permettant de déposer une couche mince métallique à la surface d'une pastille de silicium. Deux de ces méthodes sont nécessaires à la fabrication des dispositifs, à savoir la pulvérisation cathodique et l'évaporation par faisceau d'électrons. L'évaporation est utilisée lorsque la couche doit être mise en forme

par flottaison, car la pulvérisation est un procédé conforme qui recouvre beaucoup mieux les marches de résine que l'évaporation et le solvant ne peut pas à ce moment atteindre la résine et la dissoudre. La pulvérisation est utilisée dans tous les autres cas, car il s'agit d'un procédé directionnel nécessitant une charge métallique plus petite.

#### **3.2.2.3 Dépôt de diélectriques par RCE-PECVD**

Le dépôt de nitrure de silicium par RCE-PECVD (Résonance Cyclotronique Électronique - Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) est réalisé à l'intérieur d'un réacteur plasma dans lequel la région plasmique est séparée du substrat par une grande distance. Le plasma est obtenu sans électrodes étant soutenu par des radiations micro-ondes qui permettent d'obtenir une grande densité des charges et d'espèces excités à basse pression. Comme le nom de la technique l'indique, l'énergie micro-onde est couplée à la fréquence résonnante du gaz électronique en présence d'un champ magnétique statique. Les plus grands avantages de cette technique par rapport aux dépôts plasma traditionnels sont le faible bombardement du substrat et la possibilité d'obtenir des dépôts à basse température.

#### **3.2.2.4 Dépôt de la couche sensible**

Le dépôt de la couche de phtalocyanine se fait par évaporation thermique sous vide. L'évaporation par faisceau d'électrons est impossible, car le bombardement électronique fragmente les molécules de phtalocyanine. La phtalocyanine passant directement de la phase solide à la phase gazeuse, il serait plus juste de parler de sublimation thermique, mais la technique étant connue sous le terme d'évaporation, celui-ci sera utilisé.

La phtalocyanine est déposée dans un creuset en molybdène recouvert d'un couvercle troué afin d'éviter les éclaboussures à haute température. Une fois le vide accompli, un courant est injecté à travers le creuset chauffant celui-ci et la phtalocyanine. La sublimation se produit vers 400 °C à un vide inférieur à 26 mPa. La mesure de l'épaisseur est donnée par un quartz oscillant. Afin que l'épaisseur soit déterminée précisément, il est nécessaire de connaître la densité et l'impédance acoustique du matériau déposé. Dans le cas des phtalocyanines, l'impédance acoustique n'est pas connue. Afin de résoudre ce problème, les épaisseurs de plusieurs dépôts de phtalocyanine ont été déterminées par l'absorption optique des couches déposées dissoutes dans de l'acide sulfurique, ce qui a permis de calculer un facteur correctif entre la mesure donnée par le quartz et l'épaisseur réelle de la couche [27].

### **3.2.3 Conception du dispositif**

#### **3.2.3.1 Contraintes, limitations et choix de conception**

En micro-électronique, deux étapes sont reliées à la conception d'un dispositif : il y a la conception physique du dispositif, c'est-à-dire, l'établissement de la géométrie de celui-ci et le choix des matériaux et il y a la conception des photomasques nécessaires à la fabrication des dispositifs. Il est important à l'étape de conception des photomasques d'identifier quelles modifications pourraient être éventuellement apportées aux dispositifs et de concevoir les photomasques de manière à ce que celles-ci puissent être apportées aisément. Il est également important de connaître à cette étape les contraintes qu'imposent la nature du dispositif et le choix des matériaux.

Dans le cas des transistors et des résistances moléculaires pour la détection des gaz, les contraintes liées à la nature du dispositif sont peu nombreuses. Il n'y en a que deux: la distance entre les électrodes ne doit pas être trop réduite, car la puce électronique est exposée à l'air ambiant et un dépôt de poussière sur celle-ci pourrait court-circuiter le dispositif. C'est pourquoi la plus petite dimension est limitée à 10  $\mu\text{m}$ . Il faut également prévoir un contact de grille pour le transistor.

En ce qui concerne les matériaux, les propriétés électriques des phtalocyanines limitent le choix des métaux pouvant être utilisés comme électrodes. En effet, les dispositifs envisagés requièrent un contact de nature ohmique entre la phtalocyanine et les électrodes métalliques; or, plusieurs contacts métalliques sont redresseurs, dont notamment l'aluminium [27]. C'est pourquoi, l'or a été choisi pour constituer les électrodes. De plus, son caractère noble réduit le risque que des produits d'oxydation viennent contaminer l'interface or/phtalocyanine. Des chercheurs allemands [28] ont montré que la résistivité feuille de la phtalocyanine est plus élevée d'un facteur mille lorsque celle-ci est déposée sur des électrodes à cause des cassures de la couche aux électrodes et de l'effet d'ombrage des électrodes lors de la sublimation de la phtalocyanine. Afin de pallier à ce problème, ils ont proposé que les électrodes soient enfouies dans une couche isolante de même épaisseur que ces dernières. Il est donc nécessaire que cette possibilité soit prise en compte lors de la conception des capteurs et du design des photomasques.

Le jeu de photomasques devra permettre également de varier la distance entre les électrodes et de chauffer le capteur afin de favoriser l'adsorption ou la désorption des gaz. Une autre considération importante lors de la conception est que la fabrication de

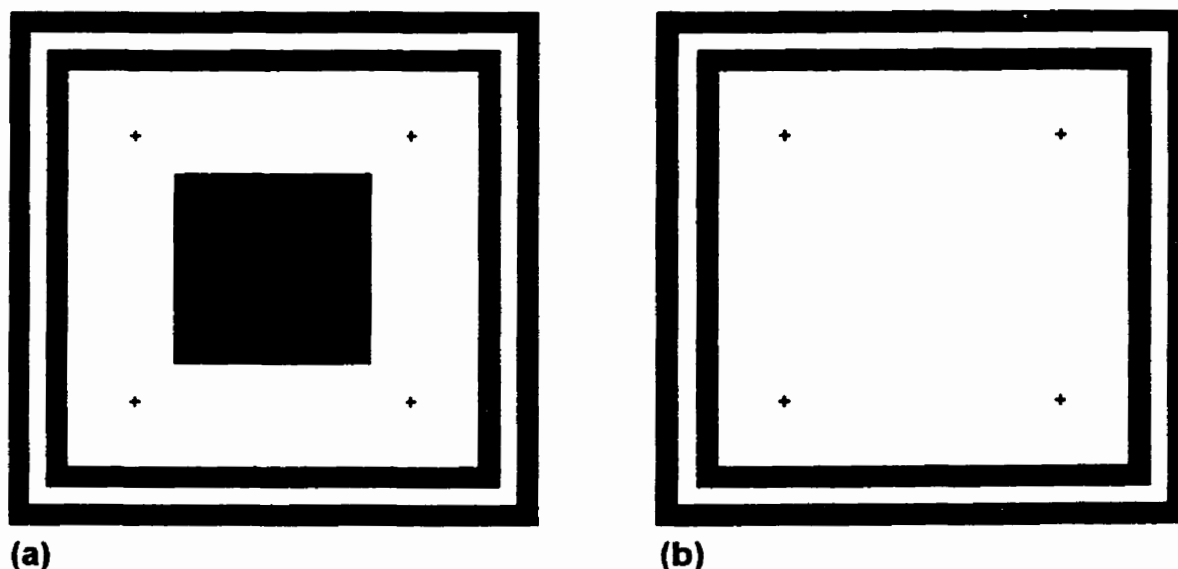
résistances et de transistors moléculaires doit être possible à partir du même jeu de masques.

À partir de ces considérations, le design adopté est basé sur celui des transistors fabriqués sans les procédés de la micro-électronique (Figure 3.1). Toutefois, la grille sera maintenant un carré encadrant la zone active du capteur afin de s'assurer une meilleure répartition du potentiel. Il y aura deux masques d'électrodes : un sera un peigne interdigité afin d'obtenir une valeur de courant supérieure et l'autre sera constitué de 4 paires d'électrodes séparées de 10, 20, 50 et 100  $\mu\text{m}$ . Les résistances seront fabriquées sur des substrats en silicium peu conducteurs tandis que les transistors le seront sur des substrats fortement conducteurs qui pourront servir de grille.

### 3.2.3.2 Les photomasques

Tous les photomasques sont représentés en champ clair et la polarité réelle du masque accompagne sa description.

### 3.2.3.2.1 Masques "DIÉLECTRIQUE" et "OXYDE"



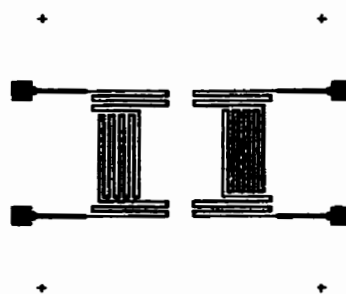
**Figure 3.4 Masques (a) "OXYDE" et (b) "DIÉLECTRIQUE"**

Ces deux masques sont de polarité champ sombre et leur fonction première est de permettre la gravure des isolants recouvrant le silicium afin de prendre le contact de grille du transistor. La bordure carrée externe délimite le dé de production ( $5\,400 \times 5\,400\ \mu\text{m}$ ): il s'agit en fait des chemins de coupe. La bordure interne constitue le contact de grille du transistor. La forme carrée devrait permettre un potentiel plus uniforme à l'intérieur de la bordure, où se trouve la zone active du transistor, qu'un simple contact. Les deux bordures sont larges et espacées de  $200\ \mu\text{m}$ . Le carré central sur le masque OXYDE délimite la zone active du capteur ( $2\,000 \times 2\,000\ \mu\text{m}$ ). Ce masque permet d'obtenir une épaisseur de diélectrique plus grande sous les plots que celle du diélectrique de grille. Pour ce faire, un oxyde de champ est crû et gravé avec le masque oxyde, ce qui laisse la zone active du capteur sans diélectrique. Par la suite le diélectrique de grille, qui est soit de l'oxyde de



silicium ou du nitrure de silicium, est mis en place et gravé avec le masque DIÉLECTRIQUE afin de libérer la grille du transistor.

### 3.2.3.2.2 Masque "ÉLÉMENT CHAUFFANT"



**Figure 3.5 Masque "ÉLÉMENT CHAUFFANT"**

Ce masque, de polarité champ clair, définit la résistance en platine qui permettra de chauffer le dispositif final, afin de favoriser la cinétique de désorption de la phtalocyanine. Chacune des deux résistances est formée de 808 carrés de  $20\text{ }\mu\text{m}$  afin d'obtenir une résistance de  $100\text{ }\Omega$  pour une épaisseur de  $1\text{ }\mu\text{m}$  de platine en tenant compte de la gravure latérale. Il est possible de chauffer avec les deux résistances afin d'avoir une distribution thermique plus uniforme sur la surface active. Toutefois, il est préférable d'utiliser une résistance comme capteur afin de connaître la température à la surface du dispositif en mesurant la variation de celle-ci.

### 3.2.3.2.3 Masques "PEIGNES" et "ÉLECTRODES"

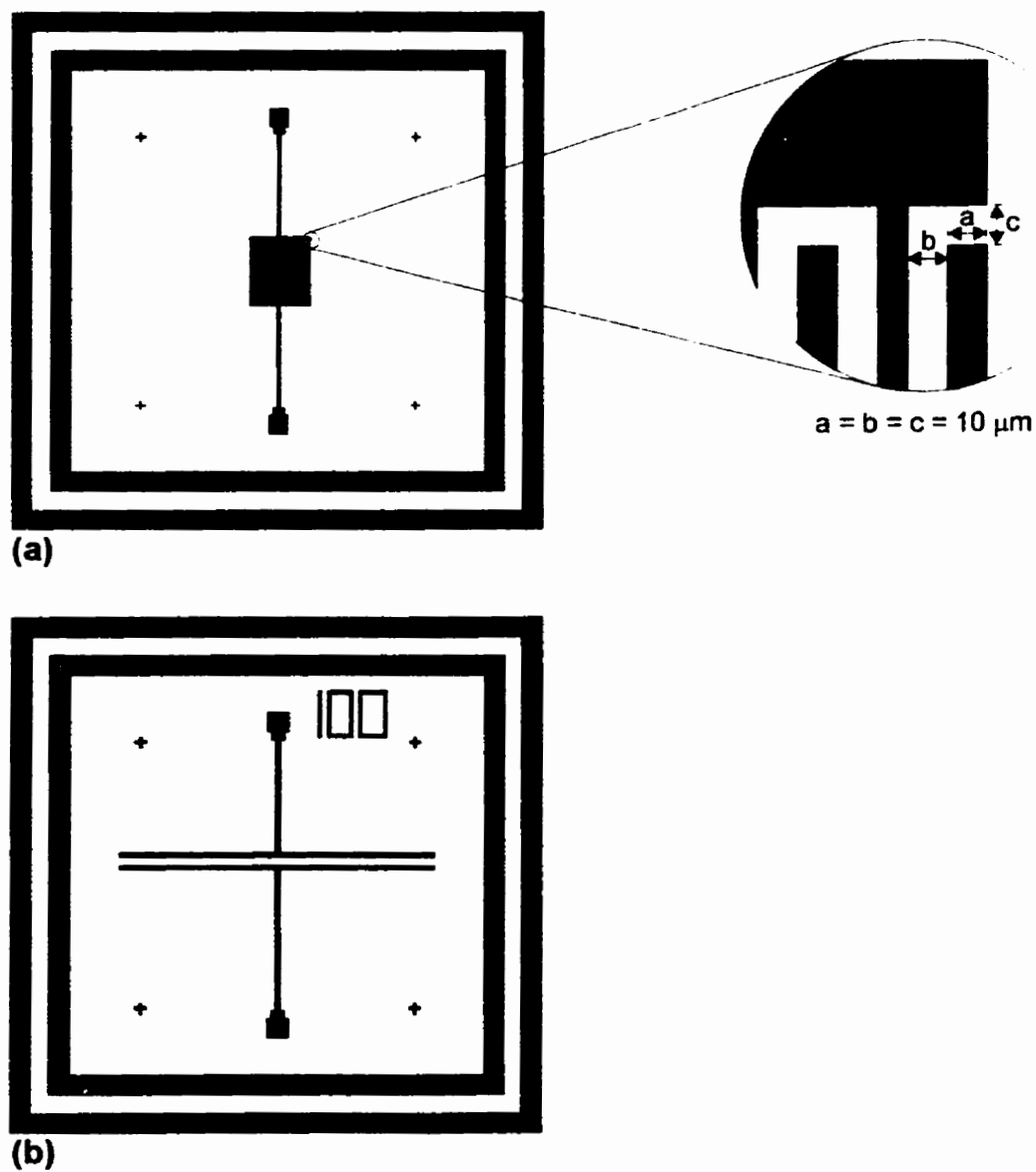


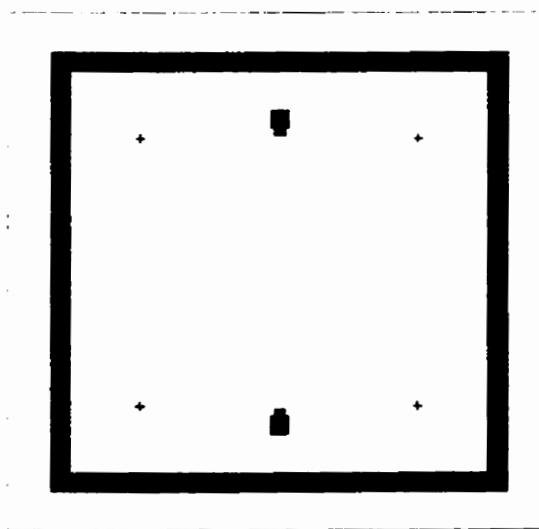
Figure 3.6 Masques (a) "PEIGNES" et (b) "ÉLECTRODES"

Ces deux masques, de polarité champ sombre, définissent une paire d'électrodes formant le drain et la source du transistor, ou bien les deux électrodes d'une résistance. Le masque "ÉLECTRODES" est composé de quatre dés différents correspondant à divers

espacements entre les électrodes. La longueur des électrodes est de  $3\,000\ \mu\text{m}$  et les distances inter-électrodes sont de 10, 20, 50 et  $100\ \mu\text{m}$ , correspondant respectivement à des géométries de  $1/300$ ,  $1/150$ ,  $1/60$  et  $1/30$  de carré. Ce masque est utile pour vérifier la relation qui existe entre le courant et la distance inter-électrodes de notre dispositif.

Le masque "PEIGNES" est constitué de deux peignes interdigités de 16 électrodes d'une longueur de  $632,5\ \mu\text{m}$ . La distance entre deux électrodes est de  $10\ \mu\text{m}$ . Il s'agit donc d'une géométrie de  $1/1992$  de carré. Cette géométrie a pour but d'augmenter l'intensité du courant mesuré.

#### 3.2.3.2.4 Masque "CONTACTS"



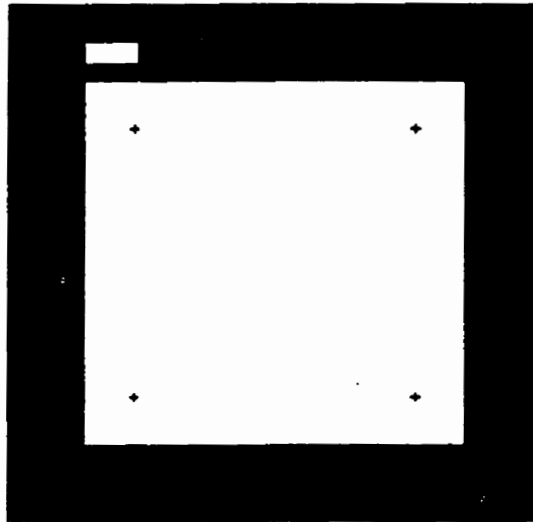
**Figure 3.7 Masque "CONTACTS"**

L'épaisseur de métal déposée lors de la métallisation des électrodes étant trop faible pour permettre la prise des contacts, un dépôt métallique supplémentaire est nécessaire. Ce

masque permet de délimiter les régions où seront pris les contacts pour les trois électrodes.

Le masque est de polarité champ sombre.

#### 3.2.3.2.5 Masque "PASSIVATION"



**Figure 3.8 Masque "PASSIVATION"**

Ce masque permet la passivation des dispositifs afin éviter que les fils des contacts des électrodes ne viennent toucher la grille du transistor ou bien les lignes de coupes, ce qui causerait un court-circuit. Une couche de nitrure de silicium déposée par RCE-PECVD et mise en forme par flottaison sert de couche de passivation.

### 3.2.4 Procédés de fabrication

#### 3.2.4.1 Généralités

Les procédés de fabrication décrits dans cette section ne couvrent que les capteurs utilisés pour obtenir les résultats présentés dans ce mémoire. Ce n'est pas toutes les configurations possibles des dispositifs, mais seulement quelques-unes très simples qui ont été fabriquées et testées.

Les substrats utilisés ont été fournis par la fonderie Mitel SCC. Les principales caractéristiques de ceux-ci sont présentées au Tableau 3.1.

**Tableau 3.1 Caractéristiques des substrats employés**

Caractéristiques	Transistors	Résistances
Résistance-feuille du silicium	non-dopé	6 $\Omega$ /carré
Épaisseur d'oxyde (nm)	100	100
Épaisseur de nitrure de silicium (nm)	180	180

#### 3.2.4.2 Étapes de fabrication pour les résistances et les transistors

##### 3.2.4.2.1 Gravure des diélectriques (transistors uniquement)

Cette étape permet de mettre à nu le substrat en silicium, afin de pouvoir contacter la grille.

Les pastilles sont nettoyées dans un premier temps selon une séquence de quatre

bains plongés dans un bac à ultrasons à raison de 5 minutes par bain: Opticlear™ (composition inconnue), acétone, propanol et eau. La seconde étape consiste à définir la zone à graver du masque "DIÉLECTRIQUE" à l'aide de photorésine. Les pastilles sont alors exposées à un plasma d'hexafluorure de soufre afin de graver le nitrure de silicium. Ensuite, elles sont immergées dans une solution d'acide fluorhydrique (28 ml HF: 170 ml H<sub>2</sub>O : 113 g NH<sub>4</sub>F) pour graver l'oxyde de silicium [26]. Il est possible de graver l'oxyde de silicium en prolongeant le plasma; cependant, l'oxyde est gravé beaucoup plus lentement que le nitrure.

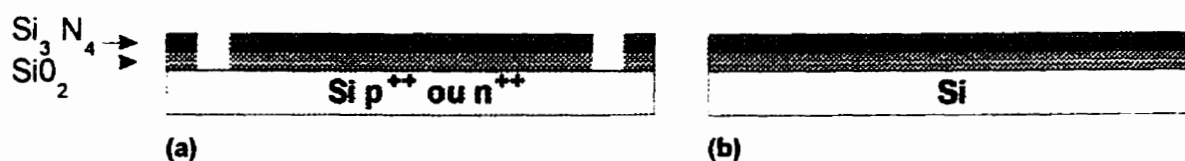
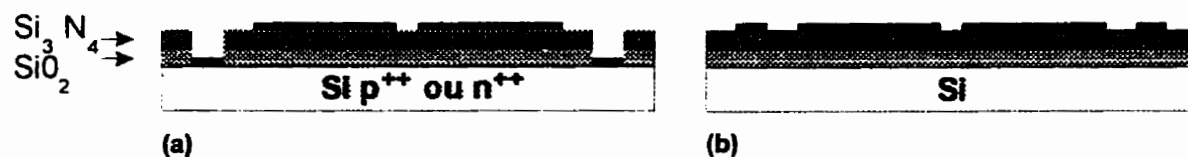


Figure 3.9 Vue en coupe: gravure des diélectriques. (a) transistors, (b) résistances

#### 3.2.4.2.2 Mise en forme des électrodes

La configuration d'électrodes choisie correspond au masque "ÉLECTRODES" et ces dernières sont mises en forme à l'aide la technique de flottaison. Les motifs du masque sont reproduits par lithographie sur les pastilles de silicium et ces dernières sont placées dans l'enceinte d'un évaporateur par faisceau d'électrons et 5 nm de titane sont évaporés. Cette couche de titane est nécessaire à cause de la piètre adhérence de l'or au nitrure de silicium. Une fois le titane en place, 50 nm d'or sont évaporés sans briser le vide de

l'enceinte. Par la suite, les pastilles sont plongées dans de l'acétone pour dissoudre la résine et retirer le titane et l'or aux endroits non-désirés.



**Figure 3.10** Vue en coupe: mise en forme des électrodes. (a) transistors, (b) résistances

#### 3.2.4.2.3 Mise en forme des plots de contact

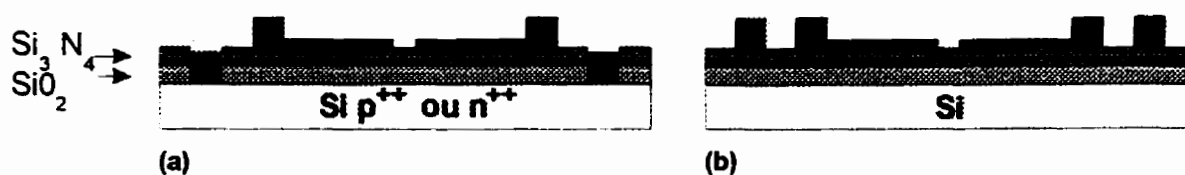
Cette étape permet d'évaporer un surplus de métal sur les plots de contact, afin de faciliter la soudure. Le procédé est identique à la mise en forme des électrodes, à l'exception du masque "ÉLECTRODES" qui est remplacé par le masque "CONTACTS" et qu'il n'y a pas de couche de titane évaporée. 150 nm d'or sont évaporés.



**Figure 3.11** Vue en coupe: mise en forme des plots de contact. (a) transistors, (b) résistances

#### 3.2.4.2.4 Passivation

Cette étape est identique aux deux précédentes, sauf que le masque "PASSIVATION" est utilisé et qu'à la place d'évaporer un métal, 200 nm de nitrure de silicium sont déposés par RCE PECVD.



**Figure 3.12** Vue en coupe: passivation. (a) transistors, (b) résistances

#### 3.2.4.2.5 Mise en boîtier

Les dés sont taillés à l'aide d'une pointe en diamant et collés avec une colle isolante dans des boîtiers de type dip 40. Les plots de contact sont reliés aux pattes du boîtier par soudure thermosonique à l'aide d'un fil d'or de 50  $\mu\text{m}$ .



### 3.2.4.2.6 Évaporation de la couche sensible

Les capteurs sont recouverts d'une couche de 100 nm de phtalocyanine déposée par évaporation thermique sous un vide initial de 200  $\mu\text{Pa}$  à une vitesse de 0,5 nm/s. Un masque mécanique empêche la phtalocyanine de se déposer sur la zone non-active des capteurs.

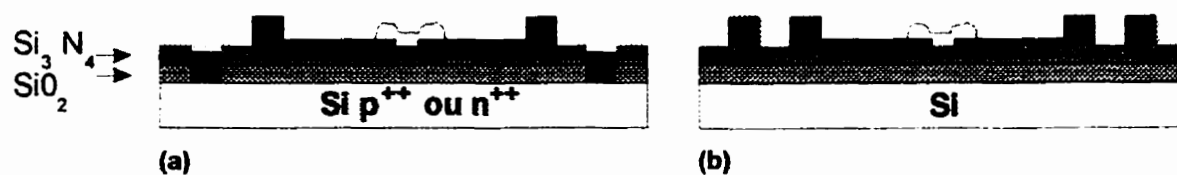


Figure 3.13 Vue en coupe des dispositifs finaux. (a) transistors, (b) résistances

## **4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES DISPOSITIFS**

### **4.1 Propriétés électriques des capteurs résistifs**

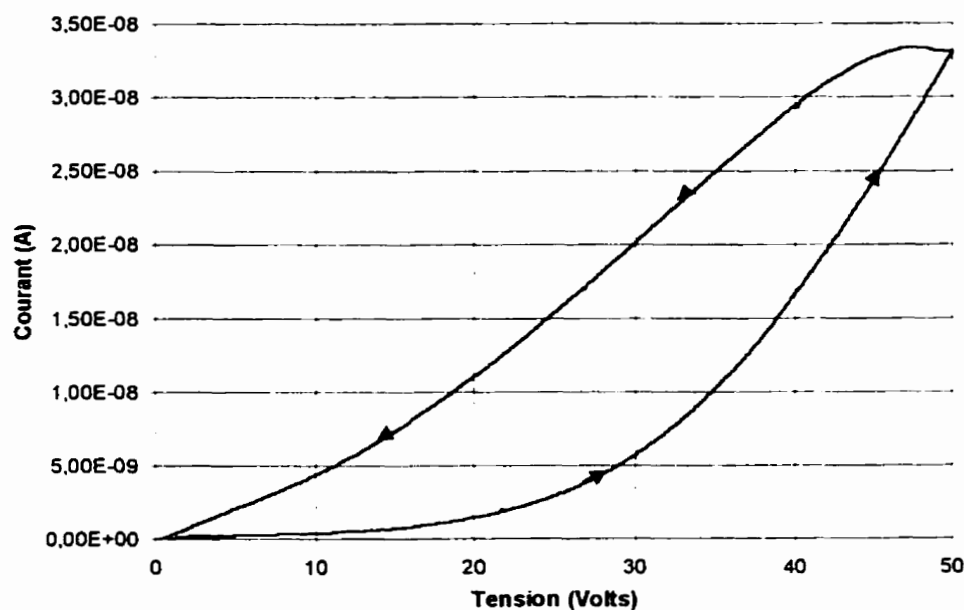
#### **4.1.1 Généralités**

Les propriétés électriques intrinsèques des couches minces de phtalocyanine sont très difficilement mesurables à cause de la très grande résistivité du matériau et du fait que celles-ci sont très sensibles aux impuretés résiduelles présentes dans la chambre d'évaporation et dans l'atmosphère ambiante. C'est pourquoi, les caractéristiques électriques doivent être mesurées sans que le vide de la chambre d'évaporation ne soit brisé. De plus, ces propriétés dépendent de la dynamique de polarisation de l'échantillon. En effet, la valeur mesurée du courant dépend de la vitesse du balayage en tension ainsi que de l'amplitude de la variation de la tension.

Toutefois, ces propriétés ne sont pas intéressantes d'un point de vue pratique, car elles ne se rapprochent pas de la situation réelle d'utilisation des capteurs. Afin de connaître les propriétés électriques les plus proches des conditions d'utilisation, les mesures de celles-ci sont effectuées sur des capteurs ayant été exposés à l'air ambiant et enfermés à l'abri de la lumière dans une chambre métallique étanche pendant 48 heures. De cette manière, plusieurs molécules gazeuses auront été adsorbées par la couche mince de phtalocyanine lors de l'exposition à l'air et une partie importante de ces dernières auront quittés la surface au cours des 48 heures dans la chambre métallique. Le résultat sera donc une couche

mince partiellement dopée présentant une conductivité très supérieure à la conductivité sous vide et inférieure à la conductivité à l'air ambiant.

La Figure 4.1 présente la caractéristique courant-tension d'une couche mince de 100 nm de NiPc dont la distance entre les deux électrodes est de 20  $\mu\text{m}$ . La tension appliquée à la couche varie progressivement de 0 V à 60 V, puis de 60 V à 0 V par saut de 0,1 V à toutes les dix secondes (de -0,1 V au retour).



**Figure 4.1** Caractéristique I-V d'une résistance de NiPc (100 nm) de 20  $\mu\text{m}$  de distance inter-électrodes (polarisation en escalier de 0,1 V/10 s de 0 V à 60 V à 0 V)

La non-superposition des courbes à la montée et à la descente en tension montre bien qu'il y a, dans les couches minces de phtalocyanine, des courants transitoires. La nature de ces transitoires est encore inconnue: il peut s'agir d'un phénomène de piégeage électronique

**[29]**, de phénomènes électrochimiques aux électrodes ou bien de migration ionique **[30]**.

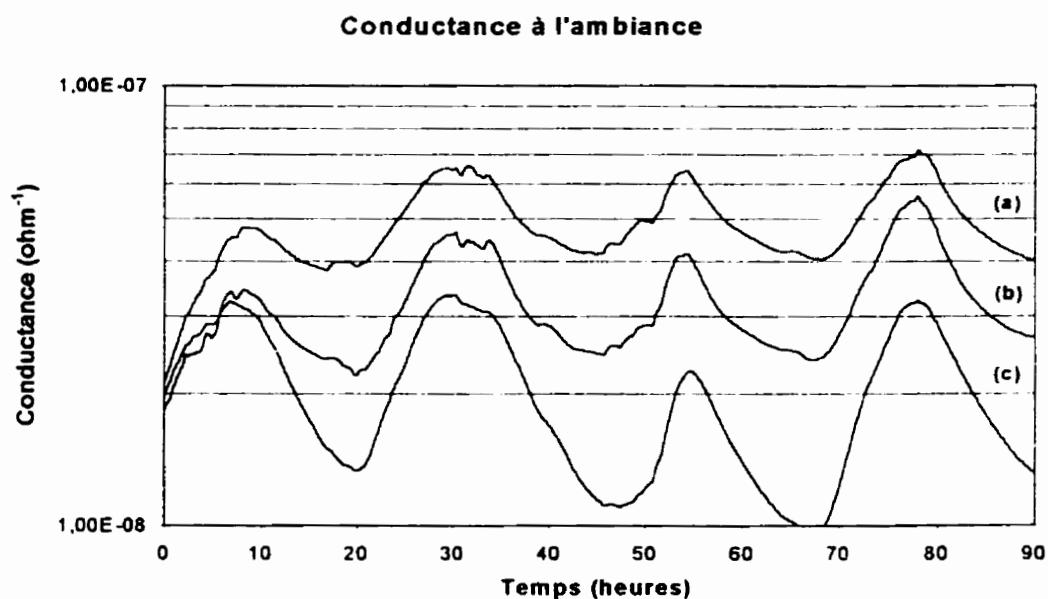
Des travaux visant à comprendre et à interpréter ces transitoires sont actuellement en cours à la Faculté Polytechnique de Mons.

La présence de ces courants transitoires nécessite que les films résistifs qui seront testés comme capteur d'ozone soient sous tension durant une certaine période avant le début des tests à l'ozone. C'est pourquoi, une tension constante de 5 volts est appliquée, à tous les capteurs résistifs, 16 heures avant le début des tests.

#### **4.1.2 Variation de la conductance électrique à l'ambiance**

La conductance de plusieurs films de phtalocyanine de zinc exposés à l'air libre du laboratoire pendant plusieurs dizaines d'heures, au cours d'une semaine ensoleillée du mois de juin, a été mesurée à toutes les dix minutes. Au cours de l'acquisition, les résistances sont restées polarisées en permanence sous une tension constante de 5 volts. L'évolution de la conductance dans le temps est très semblable d'un capteur à l'autre (voir Figure 4.2.)

Il est remarquable que la conductance passe de manière cyclique par un maximum et par un minimum. La période de ce cycle semble coïncider avec le cycle journalier. L'expérience ayant débutée en milieu d'avant-midi, les maximums de conductance sont atteints au début de la soirée et les minimums, tôt le matin, ce qui correspond à la fluctuation nycthémérale de l'ozone **[27]**.



**Figure 4.2** Variation de la conductance de NiPc à l'air ambiant. (a) et (b) 100 nm de NiPc sur  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , (c) 100 nm de NiPc sur  $\text{SiO}_2$ .

La similitude entre l'évolution de la conductance de tous les dispositifs montre bien que les couches minces de phtalocyanine sont sensibles à un phénomène atmosphérique qui pourrait bien être l'ozone et que la mesure de la conductance pourrait permettre de quantifier ce phénomène. Il est toutefois impossible d'éliminer l'éventualité qu'un autre phénomène atmosphérique soit responsable de cette variation. Cependant, comme la génération de porteurs de charge dans la phtalocyanine est un processus d'oxydoréduction, l'ozone est l'une des causes les plus probables, car celui-ci est un oxydant très puissant.

## 4.2 Propriétés électriques des transistors moléculaires

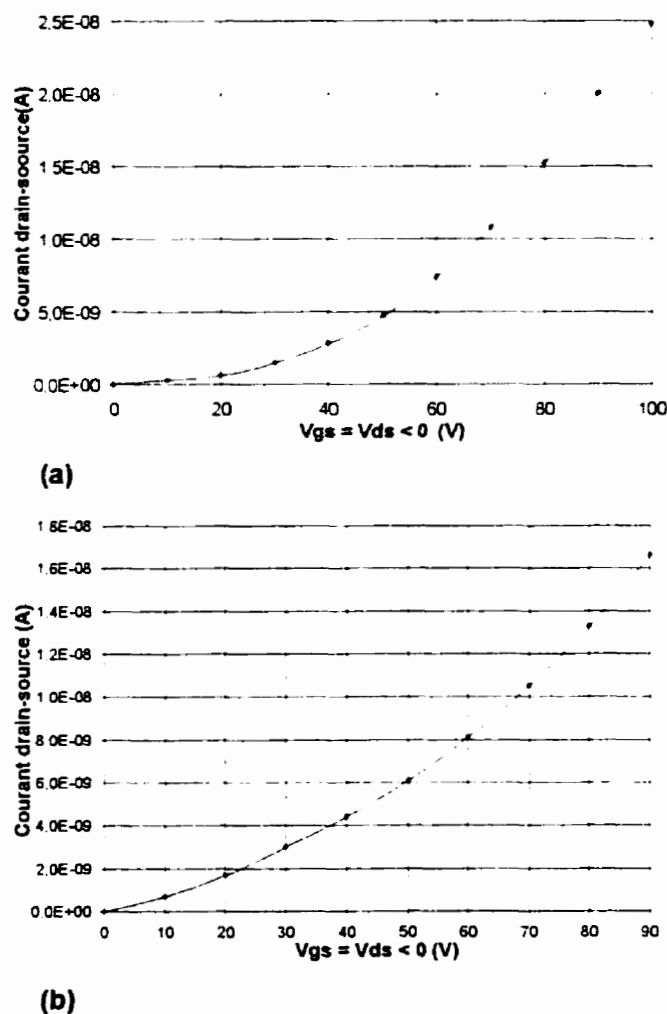
### 4.2.1 Mode de polarisation des transistors

Afin d'obtenir une caractéristique de transistor présentant une valeur de courant à saturation différente selon la tension appliquée à la grille, la tension entre le drain et la source doit être appliquée sous forme de courtes impulsions inférieures à une seconde. Dans les cas où la tension est appliquée beaucoup plus lentement, les valeurs à saturation sont très proches l'une de l'autre, peu importe la tension de grille. Guillaud et Simon [14] ont montré que le courant se stabilisait dans la première dizaine de millisecondes et l'auteur de ce mémoire a vérifié que la valeur mesurée du courant est stable pour des durées d'impulsions variant de 100 ms à 1 seconde.

### 4.2.2 Transistors à base de ZnPc et ZnPc fluorée

Les caractéristiques I-V pour une tension de grille égale à la tension de drain ( $V_{gs} = V_{ds}$ ) de transistors à base de phtalocyanine de zinc et de phtalocyanine de zinc fluorées fabriqués hors salle blanche sont présentées à la Figure 4.3. Ces caractéristiques ont été acquises à l'air ambiant afin de comparer les propriétés électriques des phtalocyanines de zinc avec celles des phtalocyanines de nickel. La grille des transistors a été mise à la masse tandis que la tension entre le drain et la source subissait un balayage de 0 à 100 V appliqué selon une fonction échelon de 10 volts par seconde. Cette polarisation ( $V_{gs} = 0$ ,  $V_{ds} = X > 0$ ) est électriquement équivalente à une polarisation où  $V_{gs}$  et  $V_{ds}$  sont égales et valent -X volts. De plus, les transistors ont été chauffés à 100 °C afin d'obtenir des valeurs de courants mesurables à la sensibilité de l'appareillage de mesure ( $10^{-12}$  ampères). Les courants mesurés

sont de 10 à 100 fois inférieurs aux courants obtenus, à la température ambiante, pour des transistors identiques à base de phtalocyanine de nickel [31,14]. Pour cette raison, les dispositifs à base de phtalocyanine de zinc fluorée ne seront pas testés sous atmosphère d'ozone; la synthèse de phtalocyanine de nickel fluorée est envisagée dans un avenir rapproché afin d'obtenir un couche amorphe moins résistive.



**Figure 4.3** Caractéristiques I-V à l'ambiance de transistors moléculaires à base de ZnPc (30 nm). (a) ZnPc et (b) ZnPc fluorée

### 4.2.3 Transistors micro-électroniques à base de NiPc

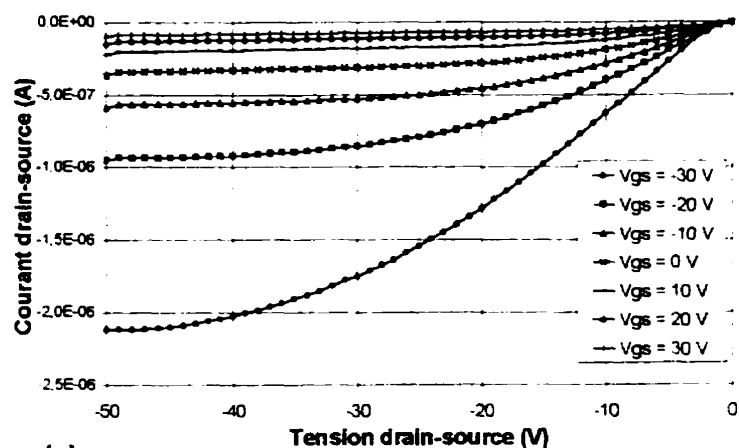
Les transistors micro-électroniques à base de phtalocyanine de nickel (100 nm) ont été exposés à l'air ambiant durant plusieurs jours avant d'être placés sous un flux d'air synthétique de 0,1 litre par minute pendant 48 heures. Les courbes caractéristiques du transistor à l'ambiance (Figure 4.4(a)) ont été acquises en appliquant une tension entre le drain et la source selon une fonction échelon de -50 V à 0 V à raison d'un volt à tout les 300 ms tout en maintenant la tension à la grille constante. La caractéristique I-V ( $V_{gs} = V_{ds} < 0$ ) du transistor (Figure 4.4 (b)) a été acquise après 48 heures sous air sec. Pour une polarisation identique du transistor, le courant a chuté d'un facteur supérieur à dix après 48 heures dans l'air synthétique.

La mobilité des porteurs et la tension du seuil du transistor ( $V_T$ ) ont été calculées numériquement à partir de la formule du courant à saturation  $I_{ds}$  en fonction de  $V_{ds}$  [32] et de la courbe caractéristique pour  $V_{gs} = -30$  V de  $V_{ds} = -20$  à  $V_{ds} = 0$  V.

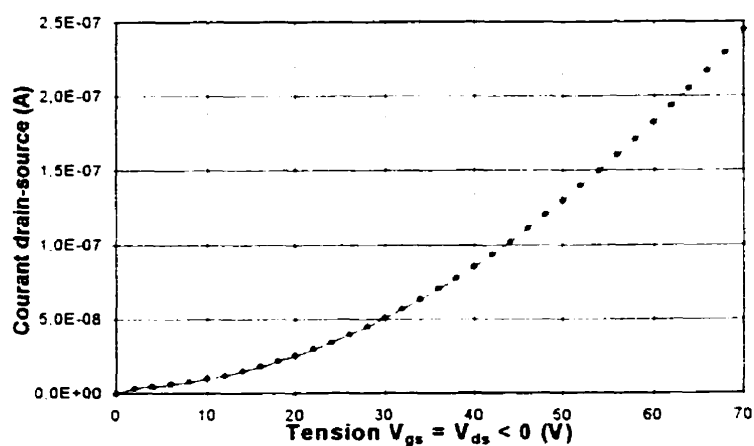
$$I_{ds} = \frac{Z\mu C_0}{L} * \left[ \frac{V_{ds}^2}{2} - (V_{gs} - V_T)V_{ds} \right] \quad (4.1)$$

La mobilité calculée est de  $3*10^{-4} \pm 4*10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  et la tension de seuil est de  $-16 \text{ V} \pm 1 \text{ V}$ . Dans les transistors organiques, la tension de seuil correspond à la tension nécessaire pour remplir les pièges plutôt qu'à la tension nécessaire pour créer un canal d'inversion [33].





(a)



(b)

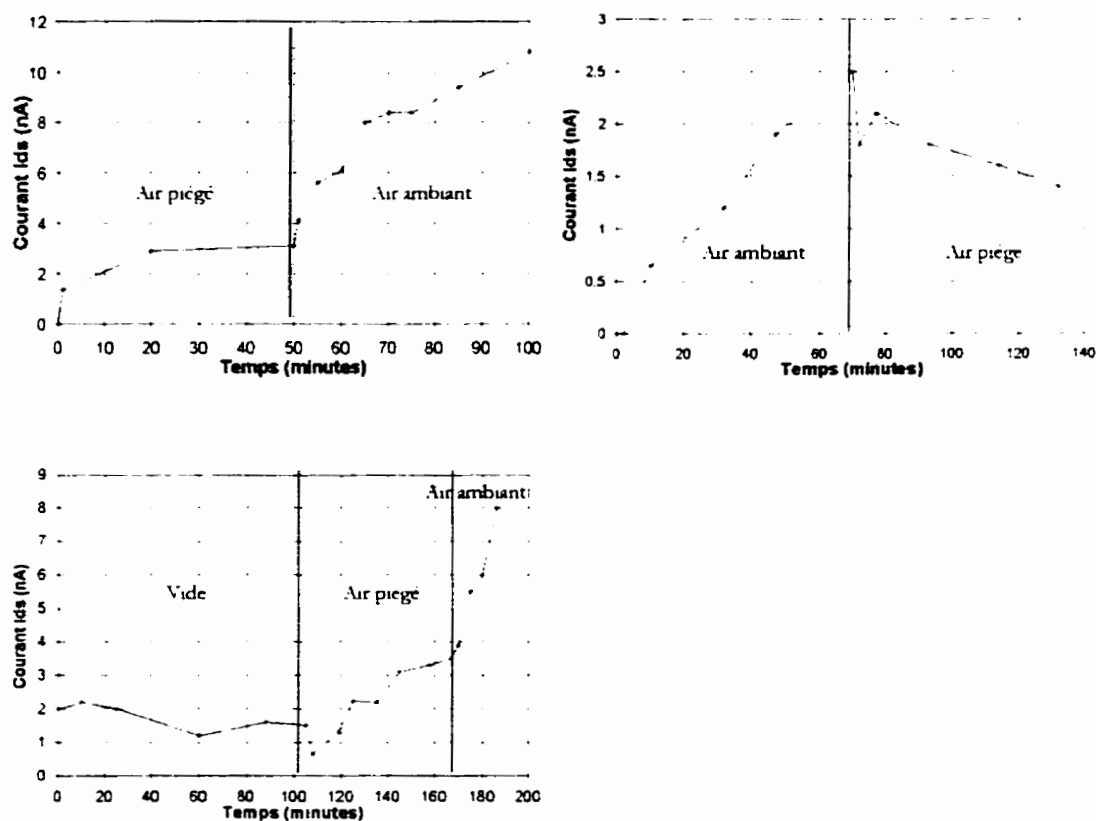
Figure 4.4 (a) Courbes caractéristiques d'un transistor à base de NiPc dans l'air ambiant, (b) Courbe I-V du même transistor sous flux d'air sec depuis 48 heures

#### 4.2.4 Variation du courant drain-source des transistors de NiPc selon le type d'atmosphère

Les caractéristiques courant-tension des transistors à base de phtalocyanine évoluent lors d'un passage entre trois types d'atmosphère soient: le vide primaire ( $10^{-3}$  torr, après une

exposition à l'air ambiant), l'air confiné sous une cloche de verre hermétique, appelé air piégé et l'air ambiant. Le comportement de capteurs à base de phtalocyanine est différent lors du passage d'un type d'atmosphère à un autre. Le courant augmente lors du passage de l'air piégé à l'air ambiant et diminue dans l'autre sens. Ce comportement est illustrée à la Figure 4.5; les courbes présentées proviennent de diverses caractéristiques I-V acquises dans le temps selon la polarisation décrite à la section 4.2.2.

La chute du courant observée lors du passage de l'air ambiant à l'air piégé s'explique par le fait que de nombreuses espèces gazeuses sont adsorbées par le verre de la cloche et les pièces métalliques que contient celle-ci et n'interagissent plus avec le transistor. De plus, l'ozone se décompose rapidement sous la cloche au contact des surfaces métalliques présentes. Ce phénomène ne peut pas être causé principalement par une variation de l'humidité relative. En effet, l'influence de l'humidité relative sur des couches minces de phtalocyanine déposées sur de l'oxyde ou du nitrure de silicium est minime et se traduit par une légère augmentation de la résistivité des couches lorsqu'il y a une hausse de l'humidité relative entre 0 et 70% [34]. Dans l'expérience ci-dessus, lorsque le transistor passe du vide primaire à l'air piégé, l'humidité relative passe de 0% à une valeur oscillant autour de 40% alors que le courant drain-source double: si le phénomène était lié à l'humidité, le courant devrait plutôt chuter.



**Figure 4.5** Évolution du capteur dans le temps et sous diverses atmosphères (ZnPc-2F)

## 5. INFLUENCE DE L'OZONE

### 5.1 Génération d'ozone et montage d'acquisition

Le montage expérimental utilisé pour mesurer l'influence de l'ozone sur les propriétés électriques des dispositifs est représenté à la Figure 5.1. La génération d'ozone est réalisée grâce à une lampe à rayonnement ultraviolet disposée à l'intérieur d'un générateur de marque Thermo Environmental Instrument modèle 42C. La concentration d'ozone est estimée par absorbance optique de la lumière à 254 nm à l'aide d'un analyseur d'ozone modèle 49C de la même compagnie. Elle est mesurée à la sortie de la chambre de test afin de s'assurer que la concentration dans la chambre ne soit pas inférieure à la concentration estimée.

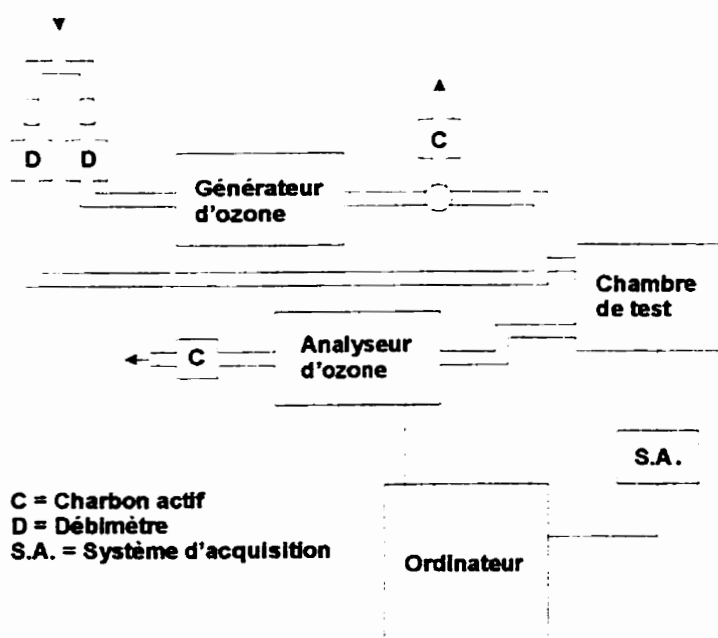


Figure 5.1 Montage expérimental d'acquisition de données

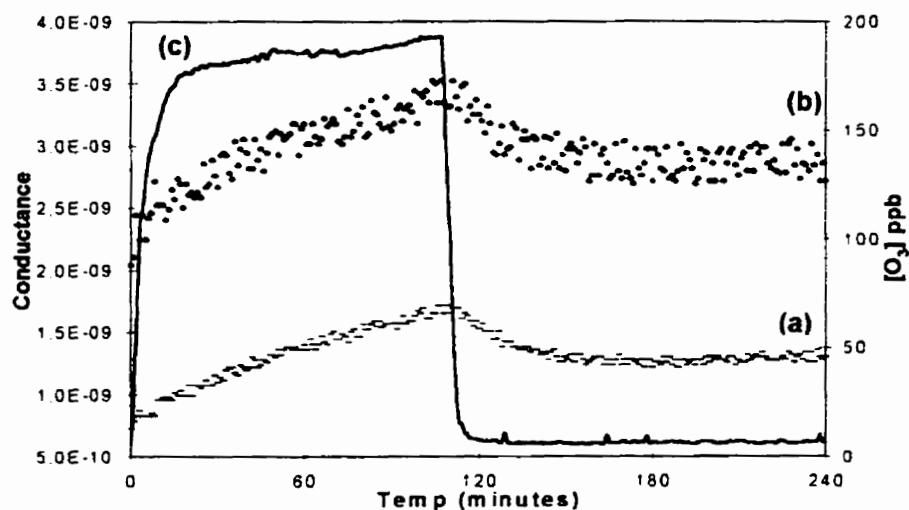
Le système d'acquisition de données est différent selon la nature des capteurs : transistors ou résistances. Pour les résistances, des modules ADAM 4520 mesurent la résistance des capteurs et les données sont enregistrées grâce à un logiciel développé pour la compagnie Sochinor (Belgique). Dans le cas des transistors, la tension est appliquée à l'aide d'un multimètre Keithley 6517 et celui-ci sert également à l'acquisition du courant drain-source. Les données sont conservées par un programme d'acquisition développé au moyen du logiciel TestPoint™. Il est à noter que tous les tubes de transport des gaz sont en Téflon afin de s'assurer que l'ozone ne réagisse pas avec ceux-ci.

## **5.2 Influence de l'ozone sur les capteurs résistifs**

### **5.2.1 Polarisation continue**

#### **5.2.1.1 Capteurs intégrés sur silicium**

Des capteurs intégrés résistifs ayant une distance inter-électrode de 20  $\mu\text{m}$  sont recouverts d'une couche mince de 100 nm de phtalocyanine de zinc ou de nickel. Ces capteurs sont ensuite introduits dans la chambre de test et exposés à un flux d'air synthétique de 0,1 l par minute pendant 60 heures. Par la suite, des cycles alternent des périodes d'exposition de 2h à environ 200 ppb d'ozone avec des périodes d'exposition à de l'air sec en bonbonne (Air Liquide : pureté > 99,999%;  $\text{H}_2\text{O}$  < 10 ppm;  $\text{CO}_2$  < 2 ppm;  $\text{CH}_4$  < 2 ppm) de la même durée. La réponse des capteurs est évaluée en fonction de la sensibilité relative qui est donnée par la différence entre la conductance à la fin du cycle d'ozone et la conductance au début du cycle divisée par la conductance initiale. La Figure 5.2 montre l'évolution de la conductance des capteurs, mesurée à une tension continue de 5 V, pour le premier cycle.



**Figure 5.2 Évolution de la conductance de capteurs résistifs sous ozone (a) 100 nm de NiPc (b) 100 nm de ZnPc (c) concentration d'ozone.**

À partir du deuxième cycle, les deux sensibilités chutent énormément. Ce phénomène s'explique par l'oxydation de la surface des couches minces de phtalocyanine causée par l'ozone (voir section 5.4). La lente désorption de l'ozone de la surface du film est une seconde explication possible: il découle de ce fait que lors du second cycle, il y a moins de sites d'adsorption disponibles à la surface pour de nouvelles molécules d'ozone et le nombre de porteurs générés est plus faible que lors du premier cycle. Les sensibilités relatives pour le premier cycle sont de 127 % pour NiPc et de 71 % pour ZnPc. Celles-ci chutent à moins de 15% à partir du second cycle. Cette sensibilité est très faible lorsqu'elle est comparée avec la sensibilité des capteurs à l'air ambiant par rapport à l'air synthétique qui atteint plus de 1 000%.

### 5.2.1.2 Capteurs sur alumine

Des essais supplémentaires sont réalisés sur des capteurs résistifs en alumine. La géométrie de ces capteurs est décrite dans la thèse de doctorat de M. André Decroly [27]. Il s'agit de peignes interdigités espacés de 250  $\mu\text{m}$ . La résistance de ceux-ci est acquise à une tension constante de 5 V. La Figure 5.3 montre les courbes types obtenues pour diverses configurations des capteurs. Les capteurs constitués de 30 nm de ZnPc ne donnent aucune

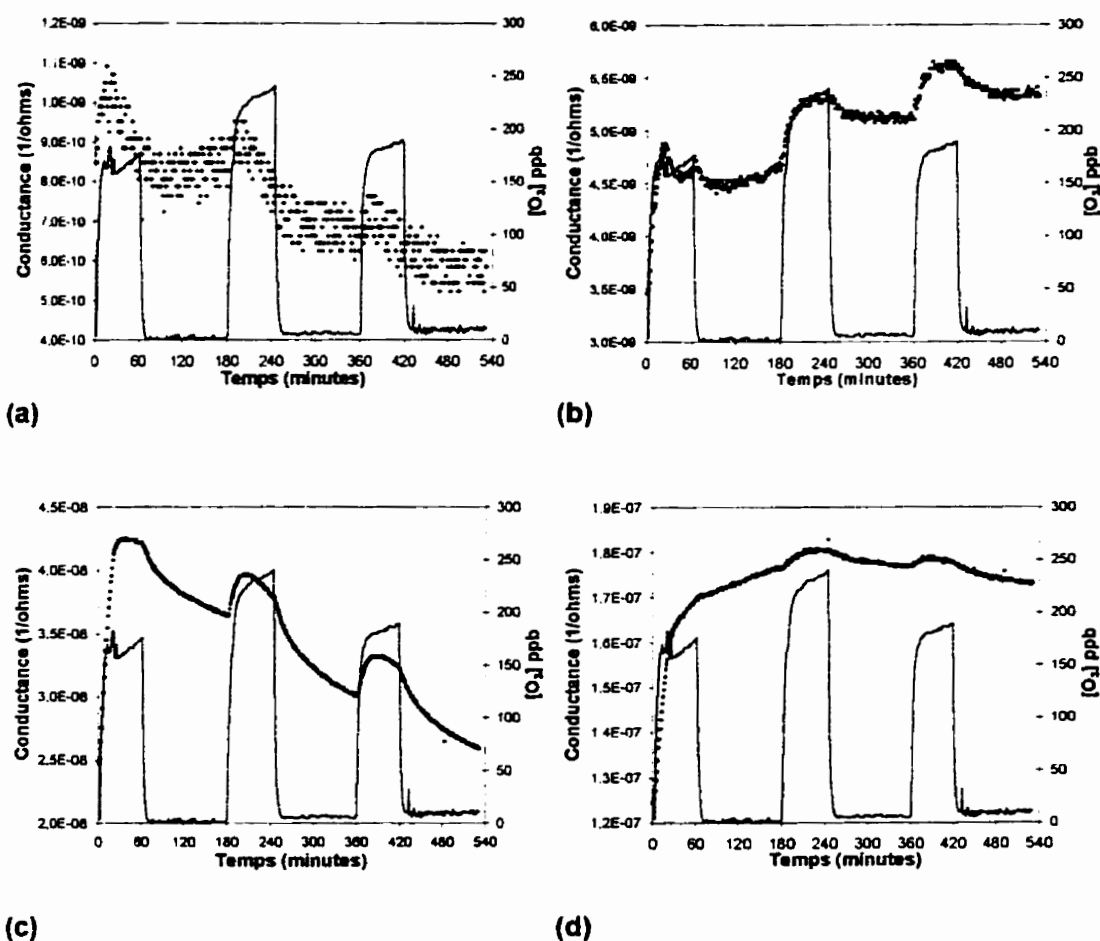


Figure 5.3 Effet de l'ozone sur des capteurs résistifs en alumine (a) ZnPc (30 nm) (b) ZnPc (100 nm) (c) NiPc (30 nm) (d) NiPc (100 nm)

réponse: il est très probable que la couche mince ne soit pas continue à cause de la morphologie de surface de l'alumine. Pour une couche de 100 nm, la conductance du capteur suit bien la concentration en ozone. Dans le cas de la phthalocyanine de nickel, la couche de 30 nm répond faiblement à la variation de la concentration en ozone et pour la couche de 100 nm, la réponse est encore plus faible. Ceci s'explique par la grande conductance de cette couche : la quantité de porteurs générés par l'ozone est négligeable en comparaison du nombre de porteurs contenus dans la couche et leur effet sur la conductance est très léger. Le Tableau 5.1 résume les sensibilités calculées pour les quatre types de capteurs pour chacun des trois cycles d'ozone. La concentration d'ozone indiquée correspond à la concentration moyenne au cours du cycle. Avant de subir les cycles d'ozone, les capteurs ont été exposés à un flux d'air sec de 0,1 l/min. pendant 15 heures.

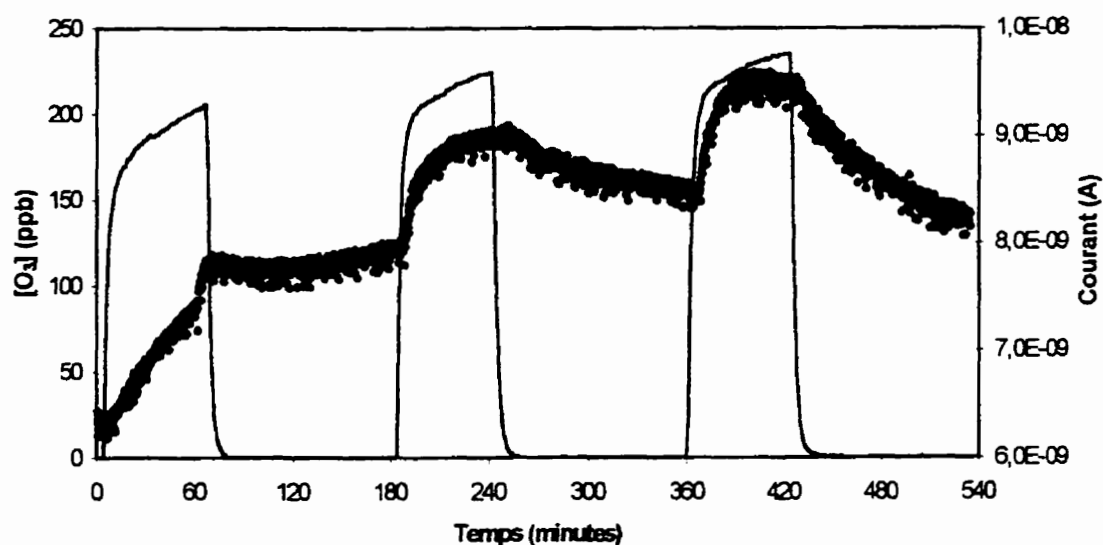
**Tableau 5.1 Sensibilité à l'ozone des capteurs résistifs sur alumine**

<b>Caractéristiques des capteurs</b>	<b>Sensibilité à 170 ppb O<sub>3</sub> (premier cycle) %</b>	<b>Sensibilité à 225 ppb O<sub>3</sub> (second cycle) %</b>	<b>Sensibilité à 180 ppb O<sub>3</sub> (troisième cycle) %</b>
<b>ZnPc (30 nm)</b>	Non applicable		
<b>ZnPc (100 nm)</b>	38	11	7
<b>NiPc (30 nm)</b>	66	4	8
<b>NiPc (100 nm)</b>	20	2	1



### 5.2.2 Polarisation par impulsions

Des capteurs résistifs intégrés à base de phtalocyanine de nickel (100 nm) ayant une distance inter-électrodes de 20  $\mu\text{m}$  sont exposés à un flux de 0,1 l/min. d'air synthétique avant de subir 3 cycles d'ozone. Les capteurs sont polarisés par des impulsions de 5 volts d'une durée de 200 ms et espacées de 10 secondes chacune. La mesure du courant est prise à la fin de l'impulsion par un multimètre de marque Keithley 6517 qui applique également la tension. Ce type de polarisation appliquée aux résistances permettra, advenant que les transistors qui sont polarisés de cette manière soient beaucoup plus sensible à l'ozone que les résistances, de déterminer si les transistors sont plus sensibles à cause de l'application d'une tension de grille ou tout simplement à cause de la polarisation impulsionnelle. La Figure 5.4 présente l'évolution du courant et de la concentration d'ozone en fonction du temps. La sensibilité des capteurs dans de telles conditions de mesure n'est pas très



**Figure 5.4** Influence de l'ozone sur des capteurs résistifs (NiPc, 100 nm) polarisés par des impulsions de volts de 200 ms à toutes les 10 secondes.

différente de celle en polarisation statique : pour les deuxième et troisième cycles, la sensibilité est respectivement de 12,5‰ (180 ppb d'ozone) et de 13‰ (220 ppb d'ozone). Encore une fois, la sensibilité à l'ozone est encore très inférieure à celle correspondant au passage de l'air synthétique à l'air ambiant.

### 5.2.3 Effet combiné de l'ozone et de l'humidité

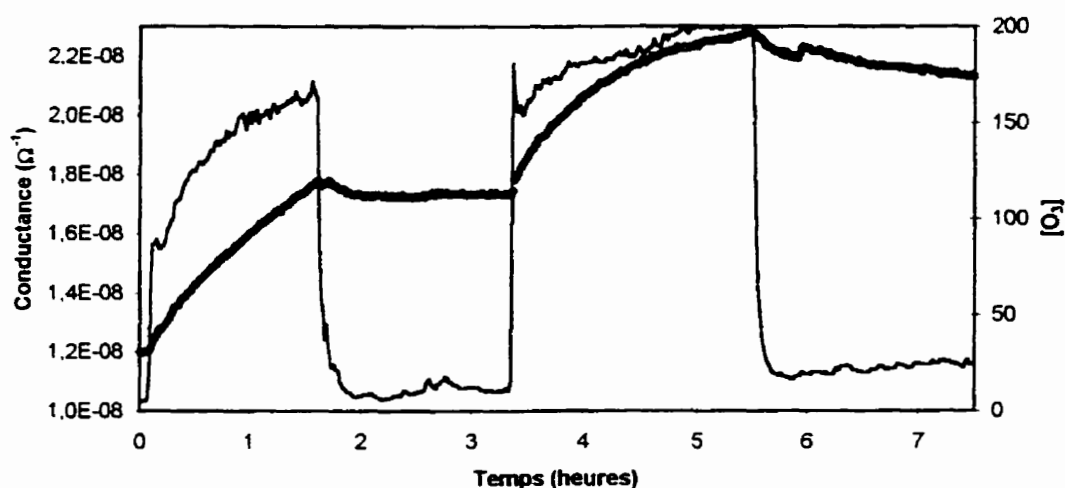
La faible réponse des capteurs résistifs en présence de près de 200 ppb d'ozone laisse penser qu'il puisse exister une synergie avec un autre gaz. L'hypothèse retenue est que la vapeur d'eau contenue dans l'air pourrait se déposer à la surface du film et réagir en présence d'ozone pour créer du peroxyde d'hydrogène selon la réaction suivante :



Afin de vérifier que l'humidité et l'ozone peuvent jouer un rôle commun, une solution saturée de carbonate de potassium ( $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) placée dans un barboteur est insérée à l'entrée de la chambre de test. La solution a été choisie car elle permet d'obtenir une humidité proche de l'humidité courante à l'ambiance et que celle-ci ne varie presque pas aux températures de fonctionnement du montage : de 44% à 18,5 °C à 43% à 24,5 °C [35]. Il est également important de rappeler que l'humidité seule a pour effet de diminuer la conductance des capteurs.

La sensibilité du capteur à ce mélange gazeux est 31% pour le premier cycle et de 9 % pour le second pour une polarisation statique de 5V. Toutefois la variation absolue est proche de 5,5 nA dans les deux cas, mais il faut remarquer que la concentration d'ozone est

supérieure lors du second cycle et est un peu plus longue. Dans les deux cas, la désorption est très faible. Le couple humidité et ozone n'a donc pas un effet différent de celui de l'ozone seul à des teneurs en humidité relative voisine de 40%.

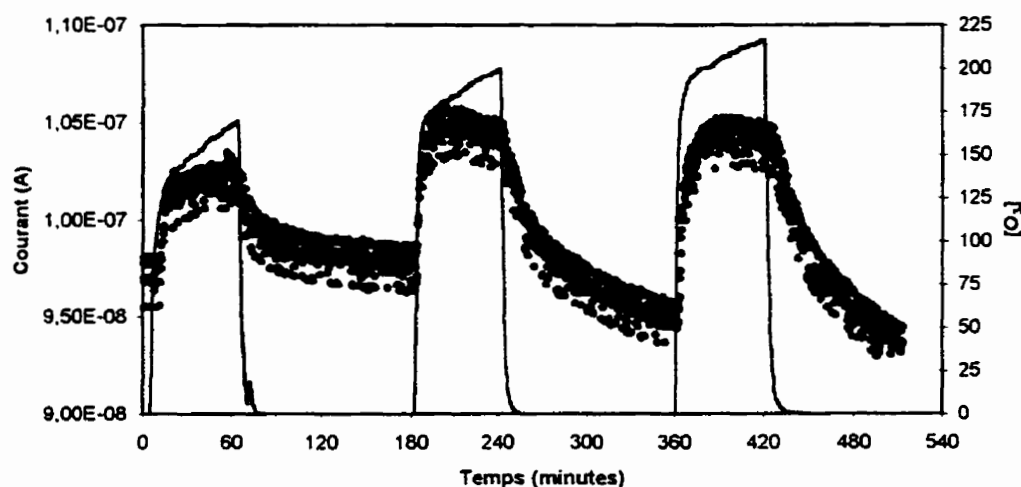


**Figure 5.5 Effet de l'air humide (40 % H.R.) et de l'ozone sur la réponse d'un capteur résistif à base de NiPc (100 nm)**

### 5.3 Influence de l'ozone sur les transistors moléculaire

Des transistors intégrés à base de phtalocyanine de nickel (100 nm) sont enfermés dans la chambre de test sous un flux d'air synthétique de 0,1 l/min. pendant 15 heures avant d'être soumis à trois cycles d'ozone. Le courant drain-source résultant d'une polarisation impulsionnelle, appliquée au drain, de 30 volts (équivalant à  $V_{gs} = V_{ds} = -30V$ ) est mesuré à l'aide du multimètre Keithley 6517. Les impulsions sont d'une durée de 200 ms et sont espacées de 10 s. La sensibilité des transistors est très semblable à celle des résistances. Pour les cycles d'ozone représentés à la Figure 5.6, la sensibilité croît avec la concentration d'ozone à chacun des cycles : elle est de 6% pour le premier cycle d'ozone (160 ppb), de

8‰ pour le second (190 ppb) et de 11‰ pour le troisième (205 ppb). Il est remarquable également que le courant drain-source a tendance à diminuer avec le temps. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en tension statique le courant ohmique chute avant de se stabiliser à cause de l'accumulation d'ions aux électrodes et également par une oxydation des molécules de phthalocyanine. Dans ce cas-ci, le délai entre deux impulsions est limité à 10 secondes par le multimètre et avec le temps, les ions s'accumulent aux électrodes. Pour enrayer ce problème, il faudrait augmenter le temps entre deux impulsions et alterner l'application de la tension entre les deux électrodes.



**Figure 5.6 Influence de l'ozone sur le courant drain-source des transistors à base de NiPc (100 nm)**

L'utilisation d'un transistor en impulsional présente un grand avantage par rapport à la résistance : le temps de réponse. En effet, la réponse du transistor semble plus rapide : celui-ci répond de manière presque instantanée à l'introduction de l'ozone dans la chambre. Le fait que le transistor réponde rapidement à la présence d'ozone alors que l'adsorption est un phénomène de surface semble indiquer que le canal de conduction serait proche de

le surface du film et que la tension de grille influencerait les propriétés surfaciques des couches de phtalocyanine.

#### 5.4 Influence de l'ozone sur la surface des films minces de phtalocyanine

L'ozone est un oxydant très puissant et il est probable qu'une couche mince de phtalocyanine se dégrade suite à une exposition prolongée à l'ozone. Afin d'observer l'influence de l'ozone sur l'état de la surface de couches minces de phtalocyanine, quatre films minces de phtalocyanine de nickel de 100 nm d'épaisseur ont été déposés sur des substrats en nitrure de silicium et exposés à différentes concentrations d'ozone. La surface de chacun de films a ensuite été analysée par spectroscopie photoélectronique stimulée par des rayons X (XPS) et la profondeur sondée est évaluée à 5 nm. Le Tableau 5.2 présente les divers échantillons et la séquence d'exposition à l'ozone qu'ont subits ces derniers.

**Tableau 5.2 Échantillons et séquences d'exposition à l'ozone**

Échantillons	Séquence d'exposition
<b>a</b>	24 h à l'air ambiant, sas de l'appareillage XPS
<b>b</b>	1 h à 100 ppb d'ozone, 23 h à l'air ambiant, sas de l'appareillage XPS
<b>c</b>	1 h à 200 ppb d'ozone, 23 h à l'air ambiant, sas de l'appareillage XPS
<b>d</b>	2 h à 200 ppb d'ozone, 22 h à l'air ambiant, sas de l'appareillage XPS

Les spectres XPS de ces échantillons sont représentés à la Figure 5.7 pour le carbone, l'azote, le nickel et l'oxygène: l'hydrogène n'est pas détecté par cette technique. Il n'y a pas de spectre pour l'oxygène relatif à l'échantillon a, car l'oxygène n'est présent qu'en traces à la surface de celui-ci.

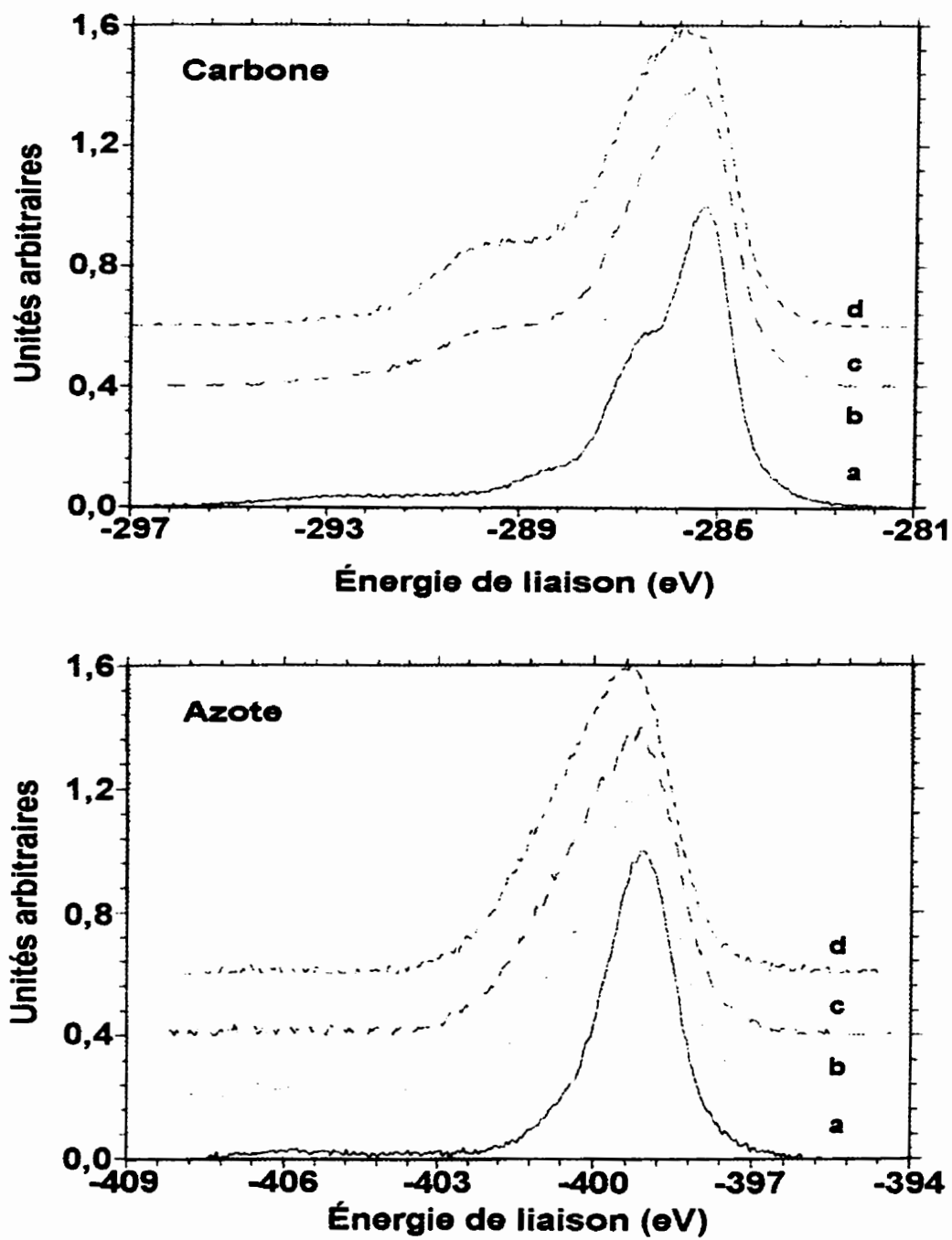


Figure 5.7 Spectres XPS. (a) air ambiant (b) 100 ppb d'ozone pendant 1 h (c) 200 ppb d'ozone pendant 1 h (d) 200 ppb d'ozone pendant 2 h.

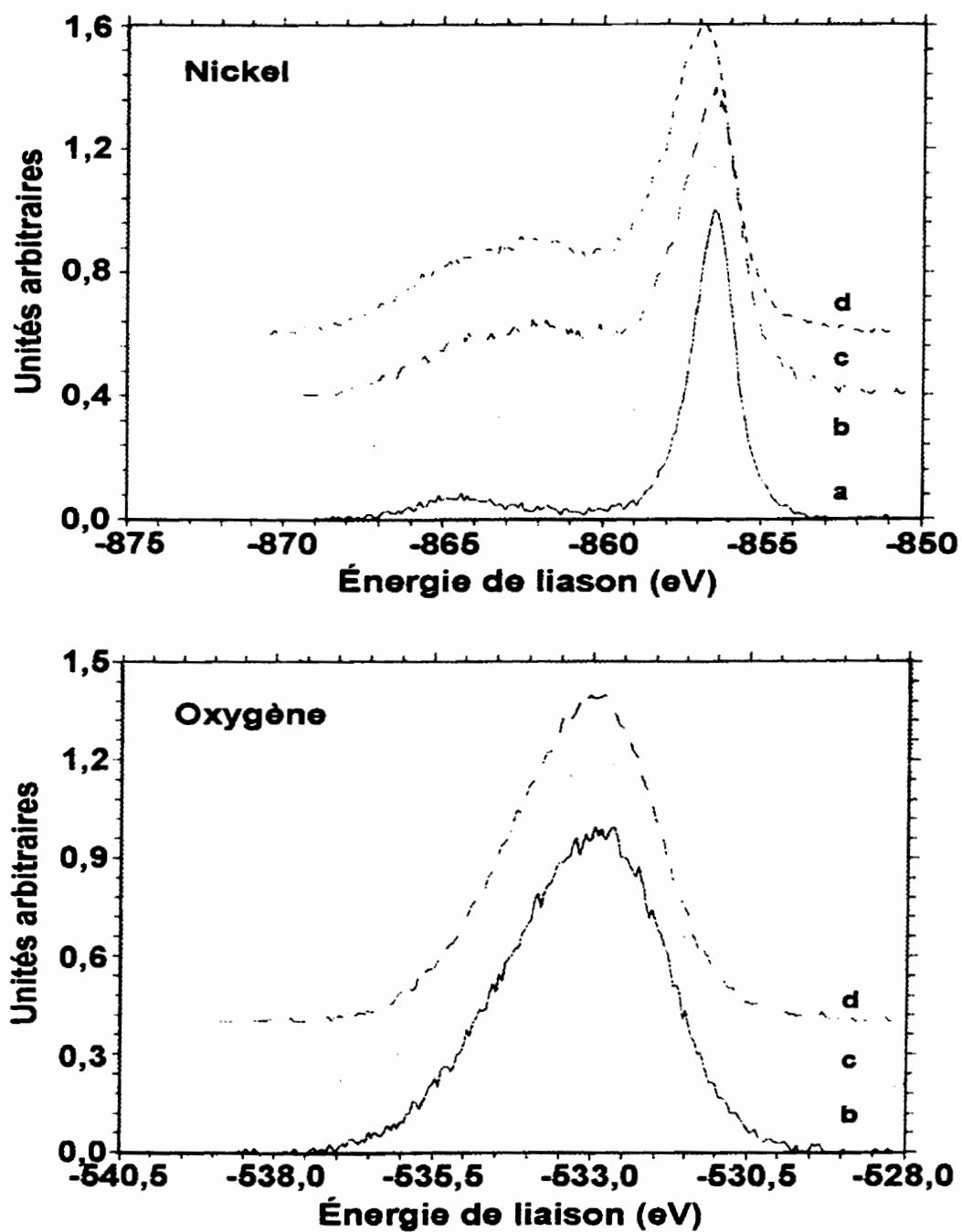


Figure 5.7 (suite) Spectres XPS. (a) air ambiant (b) 100 ppb d'ozone pendant 1h (c) 200 ppb d'ozone pendant 1 h (d) 200 ppb d'ozone pendant 2 h.

La composition atomique et la nature des liens chimiques à la surface ont été déterminées à l'aide de ces spectres.

**Tableau 5.3 Composition atomique de la surface des échantillons exposés à l'ozone**

	Échantillon a		Échantillon b		
	Énergie de liaison	Pourcentage atomique	Énergie de liaison	Pourcentage atomique	Nature du lien
<b>Carbone</b>	285,00	48,04	285,00	33,25	C-C
	286,39	22,43	286,06	16,32	N-C-N
			286,96	7,74	
	288,01	4,71	288,37	5,28	N-C=O
	289,18	1,90	289,70	4,45	O-C=O
	291,71	5,38	291,62	3,10	$\pi-\pi^*$
	<b>Total</b>	<b>82,45</b>		<b>70,13</b>	
<b>Azote</b>	399,59	12,67	399,54	8,35	C-N et N-Ni
	400,24	1,55	400,51	3,32	N-C=O
	401,42	0,80	401,51	2,06	NO <sub>x</sub>
	403,88	0,31	403,41	0,31	NO <sub>x</sub>
	406,29	0,41	406,57	0,30	NO <sub>2</sub>
	<b>Total</b>	<b>15,75</b>		<b>14,33</b>	
<b>Nickel</b>	856,37	1,06	856,36	0,99	Ni-N
	858,08	0,08	857,94	0,18	Ni <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
	861,53	0,04	861,52	0,27	pic secondaire
	864,44	0,15	864,42	0,21	pic secondaire
	<b>Total</b>	<b>1,33</b>		<b>1,65</b>	
<b>Oxygène</b>			532,26	5,60	O-C=O <sup>+</sup> et Ni <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
			533,33	5,67	O <sup>+</sup> -C=O
			534,57	2,62	NO <sub>2</sub>
	<b>Total</b>	<b>0,48</b>		<b>13,89</b>	



Tableau 5.3 (suite)

	Échantillon c		Échantillon d		
	Énergie de liaison	Pourcentage atomique	Énergie de liaison	Pourcentage atomique	Nature du lien
<b>Carbone</b>	285,00	26,89	285,00	22,16	C-C
	285,9	15,07	286,11	17,85	N-C-N
	286,79	9,31	287,22	8,38	
	288,25	5,34	288,64	6,21	N-C=O
	289,66	5,29	289,92	5,60	O-C=O
	291,69	3,43	291,70	2,75	$\pi-\pi^*$
	<b>Total</b>	<b>65,33</b>		<b>62,94</b>	
<b>Azote</b>	399,49	7,58	399,63	6,97	C-N et N-Ni
	400,48	3,92	400,49	3,90	N-C=O
	401,47	2,46	401,44	2,57	NO <sub>x</sub>
	402,86	0,53	402,45	0,66	NO <sub>x</sub>
	406,25	0,27	406,54	0,13	NO <sub>2</sub>
	<b>Total</b>	<b>14,76</b>		<b>14,23</b>	
<b>Nickel</b>	856,40	1,04	856,69	1,19	Ni-N
	857,74	0,21	857,88	0,34	Ni <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
	859,43	0,08	859,49	0,12	
	861,51	0,37	861,85	0,61	pic secondaire
	864,41	0,28	864,76	0,40	pic secondaire
	<b>Total</b>	<b>1,98</b>		<b>2,66</b>	
<b>Oxygène</b>	532,25	7,27	532,69	8,06	O-C=O <sup>+</sup> et Ni <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
	533,34	7,10	533,33	8,30	O <sup>+</sup> -C=O
	534,62	3,55	534,46	3,81	NO <sub>2</sub>
	<b>Total</b>	<b>17,92</b>		<b>20,17</b>	

Le changement le plus important qui survient à la surface des divers films minces est l'augmentation du pourcentage atomique d'oxygène selon la durée et l'intensité de la période d'exposition à l'ozone. La couche non exposée à l'ozone contient moins qu'un demi pour-cent d'oxygène alors que la couche qui a été exposée à 100 ppb d'ozone pendant une heure en contient près de 14<sup>o</sup>%. Le pourcentage atomique d'oxygène pour les couches qui ont été exposées à 200 ppb d'ozone pendant une et deux heures sont respectivement de 17,92 et de 20,17<sup>o</sup>%. Il semble donc que la présence d'oxygène à la surface du film est lié à l'ozone et que celle-ci augmente très rapidement pour une faible teneur en ozone (100ppb) et semble atteindre une certaine limite pour des expositions de teneur plus élevée et prolongées. De plus, l'adsorption d'oxygène à la surface des couches ne semble pas être un phénomène irréversible ou totalement irréversible à la température ambiante, car tous les échantillons exposés à l'ozone ont été exhibés à l'air ambiant pendant plus d'une vingtaine d'heures après l'exposition à l'ozone et le pourcentage atomique d'oxygène n'est dans aucun cas semblable à celui de l'échantillon qui n'a pas été exposé à l'ozone. Il est donc possible d'en déduire que l'oxygène atomique est fortement lié à la surface et que l'adsorption est irréversible ou que partiellement réversible et cause, en partie, la décroissance de sensibilité à l'ozone des capteurs observée lorsque le nombre des cycles d'exposition à l'ozone augmente.

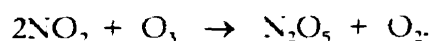
La nature des liens oxygénés à la surface des films indique que l'ozone adsorbé crée des liens chimiques avec les atomes de carbone ( $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{C}=\text{O}^*$  et  $\text{O}^*-\text{C}=\text{O}$ ), de nickel (oxydes de nickel  $\text{Ni}_x\text{O}_y$ ) et d'azote (oxydes d'azote  $\text{NO}_x$ ) de la molécule de phthalocyanine. Les liaisons entre l'azote et l'oxygène et entre le nickel et l'oxygène se produiraient donc par

le bris des liens N-Ni au centre la molécule de phtalocyanine. Une fois ces liaisons créées, les atomes de carbone qui étaient doublement liés aux azotes pyrroliques peuvent s'unir avec des atomes oxygènes d'où la liaison N-C=O. L'origine des liaisons de type O-C=O est plus difficilement concevable. Toutefois, en notant que la proportion de zinc augmente à la surface après une exposition des films à l'ozone, il est possible d'émettre l'hypothèse que de nombreuses molécules de phtalocyanine sont complètement dégradées par l'ozone et que les atomes d'oxygène s'unissent alors à l'azote et au carbone pour former des oxydes qui quitteraient la surface des films. Du coup, cette hypothèse justifie la plus grande proportion de nickel à la surface des films et la présence de liaisons de type O-C=O serait lié à la formation d'oxyde de carbone.

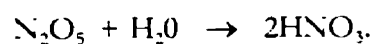
## 6. CONCLUSION

Aucun des dispositifs étudiés ne possède une sensibilité suffisante pour pouvoir détecter l'ozone aux teneurs visées (20 - 500 ppb). L'exposition à des concentrations d'ozone d'environ 200 ppb dans de l'air sec de films résistifs et de transistors moléculaires à base de phtalocyanine de zinc et de nickel ne produit qu'une faible augmentation de la conductance ou du courant drain-source de l'ordre de 10<sup>0</sup>%. Cette variation est minime par rapport à la diminution d'un facteur dix de ces deux paramètres lorsque les dispositifs sont exposés à un flux d'air sec après avoir séjourné dans l'air ambiant. Il est donc possible de conclure que l'ozone n'a pas une grande influence sur la conductivité des phtalocyanine de zinc et de nickel et que le choix de ces matériaux pour la détection de l'ozone n'est pas approprié. La basse sensibilité à l'ozone est probablement causée par l'oxydation et la dégradation de la surface du film par l'ozone qui a été observée par spectroscopie photoélectronique (XPS).

Toutefois, malgré le fait que l'emploi des phtalocyanines comme matériau sensible pour la détection des gaz soit étudié depuis des dizaines d'années, aucun gaz n'a pu être identifié comme ayant un impact suffisant pour expliquer les variations de conductivité des phtalocyanines à l'ambiance. Il semble maintenant très probable que ces variations ne pourront jamais être expliquées par l'effet d'un seul gaz dominant, mais plutôt par une synergie impliquant plusieurs gaz dont notamment les principaux oxydants présent à l'ambiance: l'ozone et le dioxyde d'azote et probablement la vapeur d'eau. Une synergie possible impliquerait l'ozone, le dioxyde d'azote et la vapeur d'eau [36]. L'ozone et dioxyde d'azote réagissent entre eux selon l'équation suivante:



Le pentaoxyde d'azote peut alors réagir directement avec la vapeur d'eau pour former de l'acide nitrique:



La réalisation de transistors moléculaires à base phtalocyanine fabriqués à partir des procédés de la micro-électronique a été démontrée. Ce transistor moléculaire possède un grand avantage sur les films résistifs de phtalocyanine, car son temps de réponse est beaucoup plus rapide tout comme son temps de recouvrement. Cependant, une étude détaillée des propriétés électriques et la compréhension du fonctionnement de celui-ci seraient nécessaires afin de pouvoir mieux comprendre l'impact de l'effet de champ sur l'adsorption gazeuse et la réponse des capteurs.

## 7. BIBLIOGRAPHIE

1. EATON, P.B., GRAY, A.G., HUNDERT, E. et JOHNSON, P. W. (1993). State of the Environment in the Atlantic Region. Environnement Canada.
2. ENVIRONNEMENT CANADA. (1997) Normes nationales de qualité de l'air ambiant: proposition de décision concernant les particules en suspension dans l'air et l'ozone: position du gouvernement du Canada.
3. THOMSON, J. (1992). Rapport sur l'état de l'environnement: l'ozone au niveau du sol au Canada. Environnement Canada
4. GAGNON, C. (1996). Rapport annuel de la qualité de l'air 1995. Service de l'environnement, Communauté Urbaine de Montréal, Canada.
5. PÊCHES ET ENVIRONNEMENT CANADA (1976). Criteria for national air quality objectives.
6. ANDRÉ, J. J, SIMON, J. (1985). Molecular Semiconductors. Springer-Verlag, New York.
7. WRIGHT, J.D. (1989). Gas adsorption on phtalocyanines and its effects on electrical properties. Progress in Surface Sciences, 22, 1-60.

8. GOULD, R.D. (1996). Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films. Coordination Chem. Rev., **156**, 237-274.
9. BOUVET, M. SILINSH, E.A., SIMON, J. (1995). Determination of energy gap values in molecular crystals: Intrinsic dark conductivity and electrochemical methods. Mol. Mat., **5**, 255-277.
10. MYCIELSKI, W., ZIOLKOWSKA, B., LIPINSKI, A. (1982). Transient currents in copper phthalocyanine layers. Thin Solid Films, **91**, 335-338.
11. GUILLAUD, G., et SIMON, J. (1994). Transient properties of nickel phthalocyanine thin film transistors. Chem. Phys. Lett., **219**, 123-126.
12. PASSARD, M. (1995). Analyse et modélisation de l'action des gaz sur des semi-conducteurs organiques (phthalocyanines) pour l'application aux capteurs de gaz. Thèse de doctorat, Université Blaise-Pascal, France.
13. SUSSMAN, A. (1967). Electrical properties of copper phthalocyanine thin films as influenced by the ambient. J. Appl. Phys., **38**, 247-252.
14. SCHOCH, K.F., TEMOFONTE, T.A. (1988) Phthalocyanine semiconductor sensors for room-temperature ppb level detection of toxic gases. J. Appl. Phys., **65**, 1350-1355.

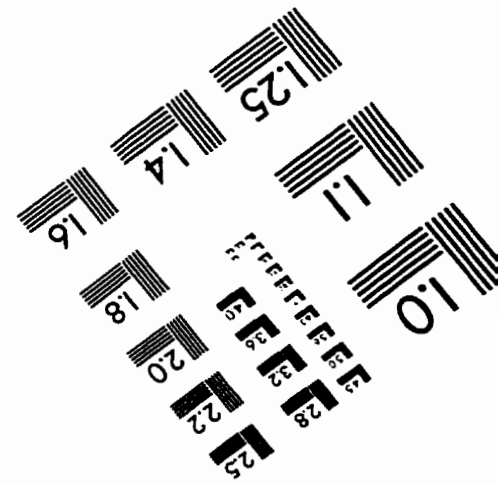
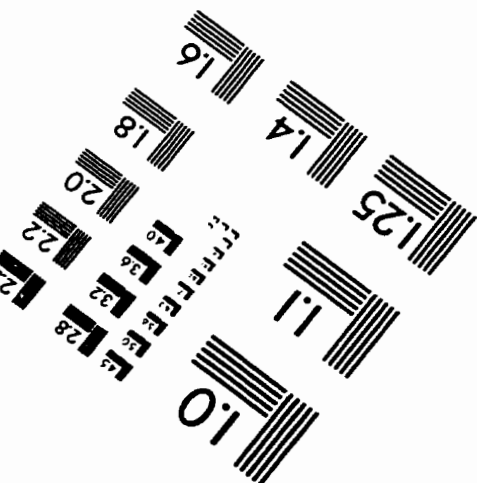
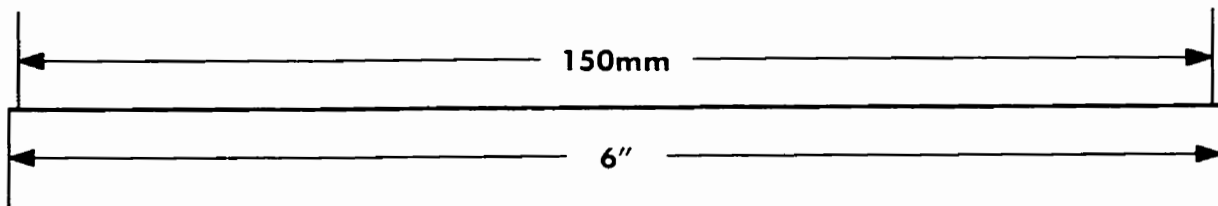
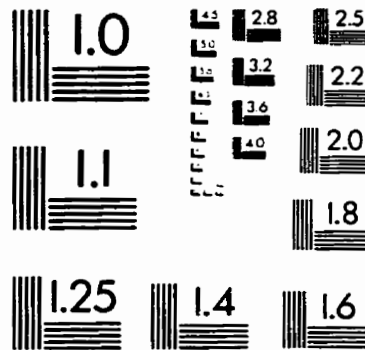
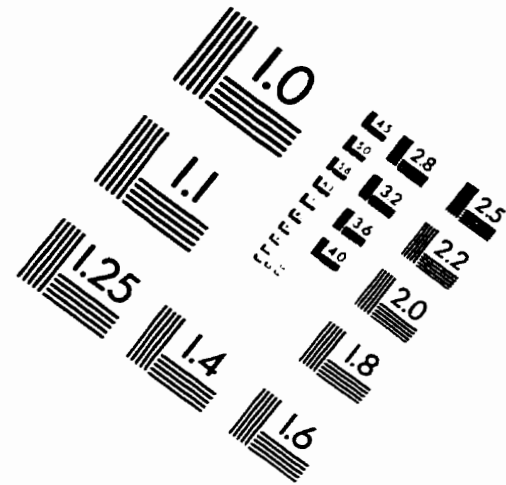
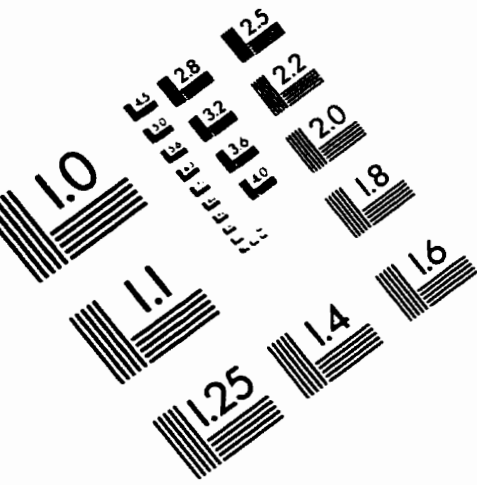
15. REBIÈRE, D., DUCHAMP, G., PISTRÉ, J., HOUMMADY, M., HAUDEN, D. et PLANADE, R. (1993). Surface acoustic wave NO<sub>2</sub> sensor: influence of humidity. Sensors and Actuators B, 13-14, 642-645.
16. JENKINS, T.J., KOLESAR, E.S. (1992). Evaluation of a microsensor fabricated using vlsi technology and doped phthalocyanines for detecting nitrogen dioxide. Proceeding of the IEEE National Aerospace and Electronic Conference, NAECON 1992, vol.1, 72-78.
17. SNOW, A.W. et BARGER, W.R. (1989). Phthalocyanine films in chemical sensors. Phthalocyanines. VCH Publishers, Inc. New York. 341-392.
18. BIRCHALL, J.M., HASZELDINE, R.N., MORLEY, J.O. (1983). Synthesis of halogenophthalocyanines. J. Chem. Soc., 2667
19. BOUVET, M. (1989). Rapport de DEA. École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles (ESPCI). France
20. RANDERATH, K. (1964). Chromatographie sur couches minces. Gauthier-Villard. Paris.
21. MOSER, H.F. et THOMAS, A.L. (1983). The Phthalocyanines. CRC Press. New York.
22. Powder diffraction File JCPDS. International Center of Diffraction Data. (USA)



23. Azáfoff, L. V. et Buerger, M. J. (1958). The Powder Method. McGraw-Hill. New York
24. SILVERSTEIN R.M., BASSLER G.C. et MORRILL, T.C. (1981). Spectrometric Identification of Organic Compounds 4th ed. J. Wiley & sons. New York.
25. GUILLAUD, G., MADRU, R., AL SADOUN M. et MATROT, M. (1989). Thin-film transistors based on nickel phthalocyanine. J. Appl. Phys, **66**, 4555-4556
26. SZE, S.M. (1985). Semiconductor devices. Wiley, New York.
27. DECROLY, A. (1995). Étude de paramètres influençant le comportement de films organo-métalliques semi-conducteurs sensibles à l'adsorption de molécules gazeuses. Thèse de doctorat, Université de Mons-Hainaut, Belgique.
28. SCHÜTZE, A., WEBER, U., ZACHEJA, J., KOHL, D., MOKWA, W., ROSPERT, M. et WERNO, J. (1993). A new microstructured silicon substrate for ultrathin gas-sensitive films. Sensors and Actuators A, **37-38**, 751-755.
29. ROSE, A. (1955). Space-charge-limited currents in solids. Phys. Rev., **97**, 1538-1544
30. Discussion personnelle avec Jacques Simon et Andrée de Haan
31. GUILLAUD, G., Madru, R., AL SADOUN, M., Maïtrot M. (1989). Thin-film transistors based on nickel phthalocyanine. J. Appl. Phys., **66**, 4554-4456

32. SZE, S.M. (1969). Physics of semiconductor devices. Wiley-Interscience, New York.
33. HOROWITZ, G. et DELANNOY, P., (1991). An analytical model for organic-based thin-film transistors. J. Appl. Phys., 70, 469-475
34. Debligny, M. (1997). Résultats non-publiés. Faculté Polytechnique de Mons.
35. Handbook of Chemistry and Physics. (1974). Chemical Rubber publishing. Cleveland
36. NIGHTINGALE, R.E., DOWNIE, A.R., ROTENBERG, D.L., CRAWFORD, B., et OGG, R.A. (1954). The preparation and infrared spectra of the oxides of nitrogen. J. Phys. Chem., 58, 1047-1050.

# IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc  
1653 East Main Street  
Rochester, NY 14609 USA  
Phone: 716/482-0300  
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved